ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Leipzig, G. BREDIG in Karlsruhe i. B.
E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Karlsruhe,
A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig,
H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin,
A. A. NOYES in Boston, O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Graz,
Sir W. RAMSAY in London, TH. W. RICHARDS in Cambridge, R. SCHIFF in Pisa,
W. SPRING in Lüttich, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Riga, R. WEGSCHEIDER in Wien

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD
EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

ACHTUNDSIEBZIGSTER BAND

MIT 128 FIGUREN IM TEXT
SOWIE AUTOREN- UND SACHREGISTER ZU BAND LXXV—LXXVIII

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1912

Inhalt des achtundsiebzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 24. Oktober 1911.

Heft 2.

Ausgegeben am 1. November 1911.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 5. Dezember 1911.

Heft 4.

Ausgegeben am 3. Januar 1912.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 16. Januar 1912.

Bücherschau.

Heft 6.

Ausgegeben am 13. Februar 1912.

Die spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Kaliumnitrats.

Von

A. H. W. Aten.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 11.)

Inhalt:

1. Einleitung.

Bei der Bestimmung von Widerstandskapazitäten von Apparaten zur Leitfähigkeitsbestimmung geschmolzener Salze verfährt man jetzt so, dass man die Widerstandskapazität bei gewöhnlichen Temperaturen bestimmt und hieraus dieselbe für höhere Temperatur berechnet.

Für diese Berechnung ist die Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten des Gefässmaterials erforderlich und unter Umständen auch desjenigen der Elektrodenzuleitungen.

Man kann diese Umrechnungen umgehen, wenn man die Widerstandskapazität nicht bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt, sondern bei derjenigen, bei welcher man seine Versuche auszuführen beabsichtigt.

Die Bestimmung der Widerstandskapazität bei der Versuchstemperatur hat jedoch noch weitere Vorteile. Die Gefässwände besitzen oft bei höherer Temperatur eine merkliche Leitfähigkeit, welche von der gemessenen Leitfähigkeit abzuziehen ist. Diese Korrektion ist kleiner, wenn man die Widerstandskapazität bei der Versuchstemperatur bestimmt, und ist Null, wenn das Salz, dessen Leitfähigkeit man bestimmen will, und das zur Bestimmung der Widerstandskapazität dienende Salz die gleiche Leitfähigkeit besitzen.

Auch braucht die Temperaturmessung weniger genau zu sein, d. h. ein konstanter Fehler in der Temperaturmessung hat weniger Einfluss auf die gefundene Leitfähigkeit, wenn man die Widerstandskapazität bei der Versuchstemperatur bestimmt. Der Einfluss eines solchen Fehlers

ist Null, wenn die beiden Salze den gleichen relativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit haben.

Ähnliches wird für den Einfluss unbekannter Fehler gelten.

Diese Vorteile der Widerstandskapazitätsbestimmung bei der Versuchstemperatur schienen mir wert, für ein geeignetes Salz die Leitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen mit möglichst grosser Genauigkeit festzustellen, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Ein zu diesem Zwecke geeignetes Salz soll einen sicher reproduzierbaren Wert des Leitvermögens besitzen. Es muss also in reinem Zustande erhältlich sein und sich beim Schmelzen nicht zersetzen. Kaliumnitrat genügt der erstern Bedingung, der letztern nicht ganz so gut, weil es sich bei höhern Temperaturen ein wenig zersetzt (siehe weiter unten). Doch schien dieses Salz aus verschiedenen Gründen am meisten geeignet. Es ist wegen des grossen Unterschieds in der Löslichkeit bei höhern und niedrigern Temperaturen leicht durch Umkristallisieren zu reinigen. Im übrigen sind auch die Kaliumsalze zu diesem Zwecke besser geeignet als die Natriumsalze, weil eine Verunreinigung eines Kaliumsalzes durch Natrium das Leitvermögen weniger erhöht, als die Verunreinigung eines Natriumsalzes durch Kalium das Leitvermögen erniedrigt.

Fig. 1.

Dies ergibt sich aus der Untersuchung von Goodwin und Mailey[1]) über das Leitvermögen von Salzmischungen.

Hiernach ist das Leitvermögen einer Mischung von zwei gleichionigen Salzen (z. B. KNO_3 und $NaNO_3$) eine nahezu lineare Funktion der Zusammensetzung. Die gemessene Leitfähigkeit ist jedoch etwas kleiner als die berechnete, so dass die Kurve $K_x = f(x)$ etwa die Form ABC in Fig. 1 hat.

Man ersieht aus der Richtung der Tangente bei A und C die Richtigkeit der obigen Behauptung.

Die Leitfähigkeit des geschmolzenen Kaliumnitrats ist in neuerer Zeit von Lorenz und Kalmus[2]) sowie von Goodwin und Mailey[1])

[1]) Phys. Rev. **26**, 28 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 17 (1907).

untersucht worden. Auch Bogodorski[1]) hat diese Leitfähigkeit bestimmt. Letztere Arbeit ist jedoch, soweit mir bekannt ist, nur in russischer Sprache erschienen und kann deshalb nicht berücksichtigt werden. Die Werte von Goodwin und Mailey und Lorenz und Kalmus weichen ziemlich stark, bis 2 °/₀ des Werts, voneinander ab, während Bogodorski wie sich aus dem Referate im Chemischen Zentralblatt entnehmen lässt, Werte fand, welche etwa 3 °/₀ höher liegen als diejenigen von Lorenz und Kalmus. Wegen der Differenzen in den von verschiedenen Forschern erhaltenen Werten schien mir eine Neubestimmung der Leitfähigkeit des KNO_3 erwünscht.

Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsbestimmung wird, sofern nicht andere Umstände derselben eine Grenze setzen, durch die Genauigkeit der Temperaturmessung bestimmt. Nimmt man an, dass die Temperatur bei 500° bis auf 0·1° reproduzierbar gemessen werden kann, so ist die erreichbare Genauigkeit der Leitfähigkeit des KNO_3 0·0003 des Werts, weil der Temperaturkoeffizient im Mittel 0·003 beträgt.

2. Die Temperaturmessung.

Als Temperaturskala wurde die von Holborn und Henning angenommene[2]) gewählt, die von ihnen als thermodynamische Skala bezeichnet wird. Die Fixpunkte dieser Skala sind:

Schmelzpunkt des Eises = 0°
Siedepunkt des Wassers = 100°
Siedepunkt des Schwefels = 445°

bei 760 mm *Hg* von 0° auf 45° Breite.

Andere Temperaturen werden, mit einem Platinwiderstandsthermometer gemessen, durch die Formel von Callendar:

$$t = \frac{w - w_0}{w_{100} - w_0} 100 + \delta \left[\left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right]$$

gegeben.

Die so erhaltene Skala schliesst sich bis 200° sehr genau an die thermodynamische (ideale Gasskala) an.

Die Annahme, dass der Schwefelsiedepunkt bei 445° liegt, ist einigermassen willkürlich. Der Mittelwert der besten Beobachtungen liegt etwas niedriger, jedoch ist der Unterschied mit 445° kleiner als die Unsicherheit, welche dem Werte des Schwefelsiedepunkts anhaftet. Setzt man den Schwefelsiedepunkt statt gleich S gleich $S + \Delta S$, so ist eine Temperatur t mit:

---

[1]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40,** 192; Ref. Chem. Zentralbl. 1908, II, 382.
[2]) Ann. d. Physik [4] **26,** 859.

$$\Delta t = \frac{\Delta S}{15}\left[\left(\frac{t}{100}\right)^2 - \frac{t}{100}\right]$$

zu vergrössern.

Holborn und Henning haben die von verschiedenen Forschern gefundenen Siedepunkte von Naphtalin und Benzophenon auf diese Skala umgerechnet, woraus sich ergibt:

	Naphtalin	Benzophenon
Crafts	218°·06	306°·08
Callendar und *Griffith*	218 ·02	306 ·00
Travers und *Gwyer*	218 ·12	306 ·00
Holborn und *Henning*	218 ·04	306 ·08
Mittel	**218°·06**	**306°·04**

Die Zahlen von Jaquerod und Wassmer[1]) sind wahrscheinlich zu niedrig und daher nicht aufgenommen worden. Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass der Siedepunkt dieser beiden Körper sehr konstant ist und daher vorzüglich geeignet ist zur Kontrolle der Richtigkeit der Temperaturmessung. Dazu sei bemerkt, dass diese Genauigkeit der Temperaturmessung bis auf 0·1° bei 500° durch diese Kontrolle nur dann verbürgt ist, wenn man für den Siedepunkt des Naphtalins eine Übereinstimmung bis auf 0·01°, für Benzophenon bis auf 0·03° findet. Da nun nach Holborn und Henning sogar mit demselben Thermometer Unterschiede bis 0·02° in diesen Siedepunkten vorkommen, so ist eine Kontrolle mit Naphtalin nicht ganz, mit Benzophenon eben genügend. Die Temperaturmessung geschah, wie erwähnt, mit einem Widerstandsthermometer aus Platindraht mit der von Callendar und Griffith angegebenen Messvorrichtung.

Fig. 2.

Zwei Zweige einer Wheatstoneschen Brücke sind durch zwei gleiche Widerstände w und w' gebildet (Fig. 2), der dritte durch das Thermometer und den hintern Teil eines Messdrahts, der vierte durch den vordern Teil des Messdrahts, den Kompensator K und den Stöpselrheostaten R. Zwischen A und S ist ein Akkumulator eingeschaltet, zwischen B und C ein Galvanometer.

Der Widerstand des meterlangen Messdrahts war 0·5 Ohm. Wenn bei der Nullstellung des Galvanometers der Gleitkontakt sich auf dem n^{ten} Teilstrich befindet, so ist:

$$w_{\text{therm.}} = R + n - {}^1/_2\,.$$

[1]) Journ. Chim. Phys. 2, 52 (1904).

Bei der Messung war im Stromkreise des Akkumulators ein Vorschaltwiderstand von 600 Ω eingeschaltet. Es hatte sich ergeben, dass bei der Einschaltung von 300 Ω die Stromwärme eben bemerkbar wurde, indem bei dauerndem Stromschluss das Thermometer 0·003° höher zeigte als bei momentanem Stromschlusse. Durch Vorschaltung von 600 Ω ist daher die Stromwärme bei momentanem Stromschluss sicher zu vernachlässigen. Die Empfindlichkeit des Galvanometers war so gross, dass der Widerstand bis auf 0·1 mm des Messdrahts, entsprechend etwa 0·001°, bestimmt werden konnte. Alle Widerstände wurden vor und auch während der Versuche untereinander verglichen. Der Temperaturkoeffizient der Widerstände des Rheostaten war 0·00002, also etwa 0·01 von demjenigen des Platins. Für eine Temperaturmessung bis auf 0·01° muss also die Temperatur der Rheostatenwiderstände auf 1° bekannt sein, was keine Schwierigkeiten machte.

Der Eispunkt wurde bestimmt, indem das Thermometer sich in einem Dewarschen Gefäss befand, das mit reinem Eise gefüllt war, welches zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen war. Das Schmelzwasser zeigte eine kaum sichtbare Trübung mit Silbernitrat. Der Siedepunkt des Wassers wurde in einem kupfernen Gefässe mit Dampfmantel bestimmt, derjenige des Schwefels, Benzophenons und Naphtalins in dem in Fig. 3 gezeichneten Apparate. Das Siedegefäss bestand aus einem 45 bis 50 cm langen Rohre von 4·5 cm Durchmesser, das unten durch ein Kupferdrahtnetz K geschützt war und auf einer starken Asbestplatte A ruhte. Um das Rohr befand sich eine Blechbüchse B, die mit Schlackenwolle gefüllt war. Das Rohr wurde mit Schwefel etwas über A gefüllt und das Widerstandsthermometer eingeführt. Dasselbe war unten von einem flaschenförmigen Körper aus geglühtem und gehärtetem Asbest umgeben. Dieser Körper besass unten bei E und oben bei D eine Reihe von Löchern, bei F eine Verdickung. Hierdurch wurde der Dampf gezwungen, hauptsächlich durch die Löcher dem Thermometer entlang zu streichen, während dasselbe vor dem Abtropfen des kondensierten Schwefels geschützt war.

Fig. 3.

Zur Umrechnung des Siedepunkts von Schwefel, Benzophenon und Naphtalin auf 760 mm Druck wurden die von Holborn und Henning (loc. cit.) gegebenen Formeln benutzt.

Zur Kontrolle der Temperaturmessung wurde, wie gesagt, der Siedepunkt von Benzophenon und Naphtalin bestimmt und, weil das Widerstandsthermometer auch bei gewöhnlichen Temperaturen zur Messung von Temperaturen bis auf $0{\cdot}01^{0}$ benutzt werden sollte, noch der Umwandlungspunkt von Natriumsulfat, der nach Richards und Wells[1]) bei $32^{0}{\cdot}383$ liegt.

Die gefundenen Temperaturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Naphtalin	Benzophenon	Na_2SO_4 10 aq.
Sp. $218^{0}{\cdot}06$	Sp. $306^{0}{\cdot}04$	Umwp. $32^{0}{\cdot}383$
t gef. 218 ·04	306 ·06	32 ·385
218 ·05		
218 ·06		
218 ·03		

Die Richtigkeit der Temperaturmessung ist durch die genaue Übereinstimmung genügend sichergestellt.

Die drei Fundamentalpunkte wurden während der Versuche häufig bestimmt. Es zeigten sich dabei Änderungen in den Widerständen in dem Sinne, dass die Widerstände während der Versuche etwas grösser wurden. Der ganze Anstieg vom Anfang bis zum Ende der Versuchsreihe betrug etwa $-0^{0}.2$ bei 500^{0}. Weil die Fundamentalpunkte während der Versuche etwa zehnmal bestimmt wurden, sind die Änderungen der Angaben des Thermometers in einem solchen Intervalle zu vernachlässigen.

3. Die Leitfähigkeitsapparate.

Es kamen zwei verschiedene Formen von Leitfähigkeitsapparaten zur Anwendung.

Die erste Form war die von Lorenz und Kalmus (loc. cit.) angegebene.

In einem weiten Glasrohre *A* (Fig. 4) befindet sich ein engeres, *B*, das unten in einer Kapillare *C* endet. In dem Rohr *B* ist als eine Elektrode eine Platinplatte angebracht worden. Die zweite Elektrode war ein Platintiegel, der an drei Platindrähten befestigt war. Sofern die Zufuhrdrähte nicht mit der

Fig. 4.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 465 (1903).

Flüssigkeit in Berührung kamen, waren dieselben durch Eisendrähte ersetzt. Das Elektrodenrohr und die Zuführungsdrähte waren, wie aus der Zeichnung ersichtlich, durch Kupferstücke festgehalten. Neben dem Rohr *B* befand sich in *A* das Widerstandsthermometer *W*.

An den Zuführungsdrähten der Elektroden war in geeigneter Höhe eine Metallscheibe, bzw. ein Ring angebracht, auf welche, nachdem der Apparat zusammengestellt war, Asbest gebracht wurde, um einer Abkühlung der Schmelze durch Luftströmung möglichst vorzubeugen.

Über die Elektrodenröhre *B* sei folgendes bemerkt. Weil das Rohr *B* innen und aussen von der Schmelze umgeben ist, kann die Wand desselben an der Stromleitung teilnehmen. Um diesen Anteil möglichst zu verringern, ist es nötig, ein sehr schlecht leitendes Gefässmaterial zu wählen. Dazu ist in erster Linie Quarz geeignet. Glas hat, je nach der Zusammensetzung, ein grösseres oder geringeres Leitvermögen. Um nun auch mit Glasröhren arbeiten zu können und die Stromleitung durch das Glas möglichst gering zu halten, wurde der untere Teil des Rohrs doppelwandig hergestellt, wie aus Fig. 5 ersichtlich. Dadurch sind der innere und der äussere Teil der Schmelze durch eine praktisch nichtleitende Luftschicht getrennt, die Elektrizitätsleitung durch das Glas findet also nicht quer durch die Wand statt, sondern in der Längsrichtung der Wand. Hierdurch wird der Widerstand des Glases ausserordentlich viel grösser als ohne zwischengeschaltete Luftschicht. Durch diese Anordnung wird selbstverständlich auch der Wärmeaustausch zwischen innerer und äusserer Schmelze erschwert. Es wurde daher das äussere Rohr so kurz gewählt, dass es nur einige Zentimeter über die Schmelze hinausragte. Ausserdem befanden sich im Elektrodenrohre zwei Löcher unter dem Asbestschutze, so dass die Temperatur der Luft im Innen- und Aussenrohre sich durch Luftströmung ausgleichen konnte.

Fig. 5.

Es gelangten zur Anwendung:

I. Zwei doppelwandige Röhren aus Thüringer Glas, welche im folgenden mit 1 und 2 bezeichnet sind. Dieselben zerbrachen während der Versuche und wurden durch 1a und 2a ersetzt.

II. Zwei doppelwandige Röhren aus Jenaer Glas 59^{III}, welche mit 3 und 4 angedeutet sind.

III. Ein Quarzrohr 5.

Die zweite Form des Apparats bestand aus einem U-Rohr aus Quarz, dessen unterer Teil eine Kapillare von etwa 2 mm Durchmesser war (Fig. 6). Die beiden Schenkel waren aus etwa 3 mm dickem Dekuge

III der Deutschen Quarzgesellschaft angefertigt, die Kapillare aus etwa 2 mm dickem Dekuge I. Die Elektroden waren mittels eines Platindrahts an einer Metallplatte befestigt, die durch drei Eisendrähte an einen Kupferring gelötet war, welcher oben auf dem Quarzrohre ruhte. Der Raum oberhalb dieser Platte war, ebenso wie im vorigen Apparate, mit Asbest ausgefüllt. Es kamen zwei dieser Apparate zur Anwendung, welche mit 6 und 7 bezeichnet sind.

Diese letztere Form des Apparats ist bequemer zu handhaben und erfordert viel weniger Substanz als erstere.

Fig. 6.

4. Bestimmung der Widerstandskapazität.

Zur Bestimmung der Widerstandskapazität dieser Apparate kamen wässerige Schwefelsäure vom spez. Gew. 1·223 und gesättigte Kochsalzlösung zur Anwendung. Die Werte des Leitvermögens dieser Lösungen sind von Kohlrausch sehr genau festgestellt worden. Die Leitfähigkeit ist bei beiden Lösungen gut reproduzierbar, weil dieselbe bei der angegebenen Zusammensetzung einen maximalen Wert besitzt, daher durch kleine Änderungen in der Zusammensetzung nicht beeinflusst wird. Die Reproduzierbarkeit ist bei Kochsalz etwas weniger gut als bei Schwefelsäure. Die Bestimmungen mit gesättigter Chlornatriumlösung wurden daher nur als Kontrolle der Bestimmungen mit Schwefelsäure ausgeführt, jedoch nicht zu weitern Rechnungen benutzt. Die gebrauchte Schwefelsäure war purissimum pro analysi Merck, das Kochsalz war reines Chlornatrium, das zur Entfernung von Staubteilchen in Wasser gelöst, filtriert und durch Eindampfen zurückgewonnen wurde.

Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens dieser Lösungen ist sehr gross, die Leitfähigkeit nimmt pro $0^{\circ}.01$ um 0.02% des Werts zu. Um nun die Widerstandskapazität auf 0.03% genau zu kennen, muss die Temperatur bis auf $0^{\circ}.01$ genau gemessen werden. Zweitens muss eine Erwärmung der Flüssigkeit durch den Strom vermieden werden. Die erforderliche Genauigkeit der Temperaturmessung liess sich mittels des Widerstandsthermometers leicht erreichen. Es wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, bei 0°, bei Zimmertemperatur und im Thermostaten bei 26°.

Die Stromwärme wurde möglichst niedrig gehalten durch Ab-

schwächen des Stroms, indem vor das Induktorium ein Widerstand geschaltet wurde, durch Rühren der Flüssigkeit und durch kurzdauernden Stromschluss.

Die Messung der Widerstände geschah in der Wheatstoneschen Brücke mit Wechselstrom und Telephon. Der meterlange Messdraht war durch Vor- und Hinterschaltung von Widerständen auf das Zehnfache verlängert. Die Widerstände konnten bis auf 0·5 mm des Messdrahts, d. h. auf 0·02 % ihres Werts gemessen werden. Bisweilen war hierzu die Nebenschaltung eines Kondensators erforderlich. Der Widerstand desselben war grösser als $10^9 \Omega$.

Die gemessenen Widerstände wurden um diejenigen der Elektrodenzuleitungen vermindert.

Zuerst wurde versucht, inwiefern die Widerstandskapazität der Gefässe durch eine Änderung der Stellung der Elektroden und durch die Füllhöhe der Flüssigkeit über die Elektrode beeinflusst wurde.

Dabei ergab sich, dass für eine Änderung der Stellung der innern Elektrode von 1 mm die Änderung der Widerstandskapazität der Apparate 1 bis 5 0·03 % oder weniger betrug. Eine Erniedrigung der äussern Elektrode um 7 mm hatte keinen merkbaren Einfluss, wenn die Entfernung des Elektrodenrohrs vom Tiegelboden 10 mm betrug. Die Stellung der innern Elektrode muss hier also auf 1 mm konstant sein. Bei den Apparaten 6 und 7 hatte eine Verschiebung der Elektrode um 1 mm eine Änderung der Widerstandskapazität von 0·02 % zur Folge. Hier muss also die Lage jeder der beiden Elektroden bis auf etwa 1·5 mm konstant sein.

Die Füllhöhe hatte in allen Fällen keinen Einfluss, wenn die Flüssigkeit 3 mm über der Elektrode stand.

Die Stromwärme war bemerkbar, wenn die Flüssigkeit nicht gerührt, und kein Vorschaltwiderstand angebracht wurde. Alsdann verschob sich die Stelle des Gleitkontakts bei dauerndem Stromschluss etwa 1 mm = 0·04 % des Widerstands. Bei Benutzung eines Vorschaltwiderstands und Rührung der Flüssigkeit liess sich ein Einfluss der Stromwärme nicht erkennen.

Als Beispiel der Genauigkeit, mit welcher sich die Widerstandskapazität mit verschiedenen Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen bestimmen liess, sind in Tabelle 2 einige dieser Beobachtungen zusammengestellt.

Die letzte Reihe wurde erhalten, nachdem die Apparate auseinandergenommen und wieder zusammengestellt waren. Der Wert der Widerstandskapazität hat sich dadurch nicht geändert.

Tabelle 2.

Widerstandskapazität der Apparate.

Elektrolyt	Temperatur	3	4	7
H_2SO_4	0°	91·64	73·70	207·22
	Zimmertemperatur	91·67	73·70	207·22
	26°	91·68	73·68	207·21
$NaCl$	Zimmertemperatur	—	—	207·30
	26°	—	—	207·20
H_2SO_4	Zimmertemperatur	91·65	73·68	207·23

5. Berechnung der Widerstandskapazität bei höhern Temperaturen.

Die Widerstandskapazität ändert sich bei Temperaturerhöhung aus zweierlei Gründen. Die Dimensionen des Apparats nehmen proportional der Temperatur zu. Weil die Widerstandskapazität der Länge proportional und dem Durchmesser umgekehrt proportional ist, erleidet die Widerstandskapazität eine Abnahme, welche gleich dem Produkte aus Widerstandskapazität, linearem Ausdehnungskoeffizienten und Temperatur ist. Zweitens verschieben sich die Elektroden dem Gefässe gegenüber bei Temperaturerhöhung, weil die Elektrodenzuleitungen im allgemeinen einen andern Ausdehnungskoeffizienten haben als die Gefässwände. Nennt man die mittlere Temperatur der Elektrodenzuleitungen t_m, deren linearen Ausdehnungskoeffizienten b, denjenigen des Gefässmaterials β, die Länge der Elektrodenzuleitungen l (mm) und die Änderung der Widerstandskapazität bei einer Elektrodenverschiebung von 1 mm ΔK, so ist die Abnahme der Widerstandskapazität bei Temperaturerhöhung gegeben durch:

$$t_m\, l\,(b - \beta)\, \Delta K,$$

Weil bei Metallen der Ausdehnungskoeffizient grösser ist als bei Glas und dergleichen, ist diese Abnahme positiv. Dieselbe lässt sich gewöhnlich so klein machen, dass sie zu vernachlässigen ist. ΔK kann durch eine geeignete Form des Apparats klein gemacht werden, auch kann man das Material der Elektrodenzuleitungen so wählen, dass $b - \beta$ klein wird. Zu diesem Zwecke wurde bei den Apparaten Eisen für die Elektrodenzufuhrdrähte benutzt, dessen Ausdehnungskoeffizient $12 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Die Länge der Elektrodenzuleitungen war 300 mm, die mittlere Temperatur bei 500° lässt sich zu 250° veranschlagen, die Änderung der Widerstandskapazität war bei einer Elektrodenverschiebung von 1 mm noch nicht 0·03%.

Wenn man nun den Ausdehnungskoeffizienten der Gefässwand gleich Null setzt, so ist die Änderung der Widerstandskapazität bei

500° noch nicht 0·03 %. In Wirklichkeit ist dieselbe noch kleiner, weil die Ausdehnung des Gefässes noch in Abzug gebracht werden soll. Bei Quarz ist letztere äusserst gering, bei Glas jedoch etwa die Hälfte von derjenigen des Eisens. Die Änderung der Widerstandskapazität durch die Verschiebung der Elektroden ist also zu vernachlässigen.

Anders ist es mit der Änderung der Widerstandskapazität durch die thermische Ausdehnung der Gefässwände.

Nur bei Quarz, dessen Ausdehnungskoeffizient den ausserordentlich niedrigen Wert von $5{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$ [1]) besitzt, ist die Änderung der Widerstandskapazität bis 500° zu vernachlässigen. Dieselbe beträgt höchstens 0·027 % des Werts.

Bei Glas jedoch hat diese Ausdehnung einen sehr merkbaren Einfluss.

Für Jenaer Glas 59^{III} beträgt nach Holborn und Grüneisen[2]) die Länge eines Körpers bei t^0:

$$l_t = l_0 (1 + 0{\cdot}583 \,.\, 10^{-5}\, t + 0{\cdot}88 \,.\, 10^{-9}\, t^2).$$

Bei 500° beträgt daher die Widerstandskapazität:

$$K_t = K_0 (1 - 0{\cdot}0031).$$

Noch grösser ist diese Änderung für gewöhnliches Glas. Für die benutzte Glassorte wurde gefunden:

$$l_t = l_0 (1 + 0{\cdot}93 \,.\, 10^{-5} + 1{\cdot}6 \,.\, 10^{-9}).$$

Die Abnahme der Widerstandskapazität bei 100° beträgt hier also 0·0050 des Werts.

Der Ausdehnungskoeffizient wurde bestimmt, indem kleine Kügelchen des Glases mit Quecksilber gefüllt und mit dem darin enthaltenen Quecksilber bei 330°, 100° und 0° gewogen wurden.

6. Korrektionen bei den Leitfähigkeitsbestimmungen.

Bekanntlich muss bei den Leitfähigkeitsbestimmungen eine Korrektion für die Leitfähigkeit der Gefässwand angebracht werden, wenn dieselbe den Strom merklich leitet.

Es zeigte sich, dass eine solche Korrektion bei keinem der Apparate anzubringen war. Um dies zu prüfen, wurden doppelwandige Röhren angefertigt, welche dieselbe Form und dieselben Dimensionen wie die Röhren 1 bis 4 hatten, jedoch unten und oben verschlossen waren. Nun wurde ein solches Rohr mit dem Salze in das geschmolzene Salz gebracht und, ganz wie bei den Leitfähigkeitsbestimmungen, der Widerstand gemessen. Derselbe war wegen seiner Grösse nicht genau zu be-

[1]) Holborn und Henning, Ann. d. Physik [4] **10**, 446 (1903).

[2]) Ann. d. Physik [4] **6**, 145 (1901).

stimmen, war jedoch jedenfalls grösser als $3 . 10^5 \Omega$ bei 500°. Weil bei dieser Temperatur der Widerstand der Schmelze weniger als 100Ω betrug, ist die Leitfähigkeit des Glases zu vernachlässigen.

Bei den Quarzgefässen 6 und 7 wurde in der Weise verfahren, dass das U-Rohr, mit geschmolzenem Kaliumnitrat gefüllt, in ein Kalium-Natriumnitratbad gestellt wurde. Das Innere des Apparats und das Aussenbad wurden in die Wheatstonesche Brücke geschaltet; die gemessene Leitfähigkeit ist jetzt die Summe der Leitfähigkeit der zwei Schenkel. (Die Leitfähigkeit durch die Wand der Kapillare kann derjenigen der Schenkel gegenüber vernachlässigt werden.) Der gemessene Widerstand war grösser als $3 . 10^5 \Omega$. Der Widerstand bei den eigentlichen Versuchen, wo die beiden Schenkel hintereinandergeschaltet sind, ist viermal so gross, also grösser als $1{\cdot}2 . 10^6 \Omega$. Die Leitfähigkeit der Wände ist also völlig zu vernachlässigen. Die Leitfähigkeit der Wände ist von der Füllhöhe abhängig; dieselbe könnte bei sehr grosser Füllhöhe ins Gewicht fallen. Die Füllhöhe wurde jedoch konstant gehalten, indem stets die gleiche Menge Kaliumnitrat angewandt wurde.

Ebenso wie bei der Bestimmung der Widerstandskapazität muss bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der Elektrodenwiderstand in Abzug gebracht werden. Derselbe wurde darum auch bei höhern Temperaturen bestimmt.

7. Die Leitfähigkeit des geschmolzenen Kaliumnitrats.

Zur Anwendung gelangten drei Sorten von Kaliumnitrat, nämlich KNO_3 puriss. pro anal. Merck, id. Kahlbaum, und KNO_3, das von einem hiesigen Händler als rein bezogen, jedoch stark durch Staubteilchen verunreinigt war und deshalb einmal umkristallisiert wurde. Diese drei Sorten werden im folgenden mit *M*, *K* und *A* bezeichnet werden.

Bestimmungen mit den Apparaten 6 und 7.

Es wurden 45 g KNO_3 in den Apparat 6 oder 7 gebracht und derselbe in den weiter unten beschriebenen Thermostaten gestellt. Dann wurde das Bad bis zur höchsten Temperatur erhitzt, bei welcher Messungen ausgeführt werden sollten, und, stets von höhern Temperaturen anfangend, die Versuche bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Dies geschah darum, weil sich eine kleine Menge Kaliumnitrit bildet, welche am Ende der Versuchsreihe bestimmt wurde. Fängt man nun die Messung bei der höchsten Temperatur an, so kann man annehmen, weil sich das Kaliumnitrit hauptsächlich bei höherer Temperatur bildet, dass die Zusammensetzung der Mischung während der ganzen Versuchsreihe die

gleiche ist. Würde man dagegen bei niedriger Temperatur anfangen, so hätte man anfangs kein KNO_2, später, bei höherer Temperatur, eine grössere Menge KNO_2 in der Mischung.

Als nun das Salz während einiger Zeit in der Nähe der höchsten Temperatur, gewöhnlich 500°, gehalten worden war, wurde die Temperatur des Bads auf einen konstanten Wert eingestellt. Dies geschah mit einem Thermoregulator, welcher hier kurz beschrieben werden möge.

In dem Bade mit Kaliumnatriumnitrat A (siehe Fig. 7) befindet sich eine Spirale aus dünnem Kupferrohr von etwa 0·5 qcm Querschnitt und 3 m Länge. Die Windungen sind ein wenig voneinander und von der Wand entfernt gehalten, damit das kräftig gerührte Nitrat sich

Fig. 7.

überall durch und um die Windungen bewegen kann. Die Spirale ist ganz im Bade untergetaucht, nur eine enge Kupferkapillare ragt aus dem Bade, welche in eine Glasröhre gekittet wird. Das Glasrohr ist mit dem einen Schenkel B eines U-Rohrs verbunden, der andere Schenkel C mit einem Gefäss D von etwa dem gleichen Inhalt wie die Kupferspirale, welcher in schmelzendem Eis auf konstanter Temperatur gehalten wird. Das U-Rohr ist zum Teil mit Quecksilber gefüllt, der Druck auf C ist konstant, weil die Temperatur von D konstant ist. Die Höhe des Quecksilbers in C wird also nur durch den Druck in B, d. h. von der Temperatur in A bestimmt. Nimmt die Temperatur in A zu, so steigt das Quecksilber in C. Wenn nun dadurch ein elektrischer Kontakt hergestellt wird, welcher den Gasstrom abschliesst, so kann man dadurch die Temperatur des Bads A regulieren. Die Einzelheiten der Konstruktion, welche sich übrigens auch anders machen lässt, zeigt

Fig. 7. Wesentlich für ein gutes Funktionieren des Thermoregulators sind folgende Punkte:

1. Das Gas in der Kupferspirale soll möglichst schnell den Temperaturschwankungen des Bades folgen. Dazu ist eine geringe Wärmekapazität und ein grosses Wärmeleitvermögen der Wände erforderlich. Diese Bedingungen werden am besten durch eine dünnwandige Kupferspirale erfüllt.

2. Damit der Stand des Quecksilbers nur von der Temperatur der Kupferspirale abhängt, ist es nötig, die Temperatur von D konstant zu halten (in Eis) und die übrigen Teile des Thermoregulators, sofern sie mit Gas gefüllt sind, möglichst eng zu machen, damit eine Änderung der Temperatur der Umgebung die Einstellung des Quecksilbers nicht beeinflusst. Selbstverständlich muss der Gasinhalt in der Kupferspirale konstant sein. Man kann daher keine Luft gebrauchen, sondern muss die Spirale mit einem Gase füllen, das nicht mit Kupfer reagiert, z. B. N_2 oder CO_2.

3. Es ist dafür zu sorgen, dass das Quecksilber in B und C leicht beweglich ist. Dazu müssen das Quecksilber, die Wände und besonders auch die Platinspitze E sehr rein sein. Weiter soll man die Röhre B und C nicht zu eng wählen, weil das Quecksilber in einer engern Röhre viel weniger beweglich ist als in einer weitern. Ein Durchmesser von 8 mm war im vorliegenden Falle zweckmässig. Im allgemeinen kann man sagen, dass der Regulator desto besser arbeitet, je weiter die Röhre C ist, bei genügend grossem Volumen der Spirale. Jedoch soll man damit nicht zu weit gehen, damit die Quecksilberoberfläche nicht durch das Rühren in Schwingungen versetzt wird. Dann wird durch den fortwährend überspringenden Funken die Quecksilberoberfläche sehr schnell verdorben. Übrigens wird das Quecksilber durch den Öffnungsfunken allmählich unbeweglich. Daher musste das Quecksilber von Zeit zu Zeit erneuert, die Platinspitze E und die Wände des Rohrs C gereinigt werden. Letzteres geschah, indem der Kork entfernt und das Rohr mit einem Wattebausch ausgewischt wurde. Um den Öffnungsfunken möglichst abzuschwächen, wurde der Strom des Regulators nicht direkt durch den Quecksilberkontakt gesandt, sondern der letztere betätigte ein Relais, das den Strom im Regulator öffnete oder schloss. Um den Regulator in Gang zu setzen, öffnet man die beiden Hähne G und H, lässt das Quecksilber in B und C etwas sinken und reguliert die Flamme so, dass bei geöffnetem Regulator die Temperatur höher, bei geschlossenem Regulator niedriger wird als die beabsichtigte. Wenn nun die beabsichtigte Temperatur erreicht ist, macht man durch Heben von K

Kontakt zwischen C und E und schliesst die Hähne G und H. Der Regulator arbeitete vorzüglich. Bei 500° blieb die Temperatur während mehr als einer Stunde auf 0·1 bis 0°·2 konstant, bei 350° sogar auf wenigen Hundertstelgrad. Wünscht man den Regulator längere Zeit ununterbrochen zu benutzen, so wird man gut tun, den Öffnungsfunken noch abzuschwächen durch Nebenschalten eines Kondensators und Vorschalten eines geeigneten induktionsfreien Widerstands vor das Relais.

Nachdem nun die Temperatur etwa 15 Minuten auf 0·1° konstant gehalten worden war, wurde der Widerstand des geschmolzenen Salzes bestimmt, wobei abwechselnd dieser Widerstand und die Temperatur gemessen wurden. Nach Abzug des Elektrodenwiderstands wurde die Widerstandskapazität durch den Elektrolytenwiderstand dividiert, wodurch sich das spezifische Leitvermögen des Salzes ergibt.

Der Raum oberhalb der Elektroden konnte, wie erwähnt, mit Asbest gefüllt werden. Jedoch machte es keinen Unterschied, ob man diese Asbestfüllung anbrachte oder nicht. Die Temperatur des Salzes in der Kapillare ist offenbar sowieso derjenigen des Bads gleich.

Am Ende der Versuchsreihe wurde der Apparat entleert und der Gehalt an KNO_2 durch Titration mit $KMnO_4$ festgestellt. Derselbe betrug nie mehr als 0·1%. Ein besonderer Versuch mit einer Mischung von 1% KNO_2 zeigte, dass das Leitvermögen hierdurch um etwa 0·003 des Werts erhöht wird, durch 0·1% also um etwa 0·0003 des Werts, was eben die zulässige Fehlergrenze ist.

Erwähnt sei noch, dass ausser einer Kontrolle des Widerstandsthermometers auch eine Kontrolle der Widerstandskapazität der Gefässe während der Versuche stattfand. Die Widerstandskapazität der Quarzgefässe änderte sich während der Versuche nicht.

Es wurde gefunden für die Apparate:

6:	167·71	167·69	167·67	
7:	207·22	207·23	207·26	207·25

Es wurde gewöhnlich bei acht Temperaturen zwischen 500° und 340° die Leitfähigkeit des Salzes bestimmt.

Die erhaltenen Werte wurden durch eine Gleichung:

$$\varkappa = a + b(t - 340^0) + \Delta \quad (1)$$

dargestellt, welche so gewählt war, dass bei 340 und 500° Δ nahezu gleich Null war.

Die Werte von Δ wurden als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt, und durch graphische Interpolation die Werte von Δ für 340°, 350° usw. gefunden und dann mit Gleichung (1) die Werte von K für 340°, 350° usw.

Die Werte von Δ betragen im Maximum 100 Einheiten der vierten Dezimale. Will man das Leitvermögen des Salzes bis auf drei Einheiten der letzten Dezimale kennen, so muss man Δ auf $^1/_{30}$ seines Werts ablesen.

Dies machte keine Schwierigkeiten, wie dadurch gezeigt wurde, dass bei Zerlegung der Messungsreihe in zwei andere, z. B. von 340° bis 440° und von 400° bis 500°, und Anwendung der Gleichung (1) mit anderm Werte der Konstanten die gleichen Werte von $\varkappa$ gefunden wurden.

Zur Erläuterung sei eine der Messungsreihen hier in Einzelheiten mitgeteilt. Mit KNO_3 Merck wurden die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte gefunden.

Tabelle 3.

t	$\varkappa_{gef.}$	$\varkappa_{1\,ber.}$	Δ_1	$\varkappa_{2\,ber.}$	Δ_2	$\varkappa_{3\,ber.}$	Δ_3
492°·7	1·0868	1·0882	− 14	—	—	1·0875	− 7
465 ·4	1·0126	1·0070	+ 56	—	—	1·0097	+29
448 ·9	0·9665	0·9577	+ 88	—	—	0·9626	+39
423 ·6	0·8925	0·8825	+100	0·8917	+ 8	0·8906	+19
407 ·8	0·8450	0·8354	+ 96	0·8431	+19	0·8455	− 5
386 ·8	0·7813	0·7729	+ 84	0·7787	+26	—	—
366 ·6	0·7185	0·7128	+ 57	0·7167	+18	—	—
343 ·6	0·6461	0·6444	+ 17	0·6460	+ 1	—	—

Unter t und $\varkappa_{gef.}$ sind die gemessenen Temperaturen und Leitfähigkeiten angegeben, unter $\varkappa_{1\,ber.}$ die Werte von $\varkappa$, welche sich nach der Gleichung $\varkappa_1 = 0{\cdot}6336 + 0{\cdot}002997\,(t - 340^\circ)$ berechnen.

Fig. 8.

Ebenso ist:

$$\varkappa_2 = 0{\cdot}6350 + 0{\cdot}00307\,(t - 340^\circ)$$

und:

$$\varkappa_3 = 0{\cdot}8158 + 0{\cdot}00285\,(t - 410^\circ).$$

Δ_1, Δ_2 und Δ_3 sind die Unterschiede der gemessenen und berechneten Werte von $\varkappa$.

In Fig. 8 sind diese Δ_1, Δ_2 und Δ_3 als Funktion der Temperatur eingesetzt. Aus dieser Kurve wurde Δ für 340°, 350° usw. interpoliert und so mit den gegebenen Gleichungen $\varkappa$ für 340°, 350° usw. berechnet. Diese sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

t	$\varkappa$ aus $\varkappa_1 + \Delta_1$	$\varkappa$ aus $\varkappa_2 + \Delta_2$	$\varkappa$ aus $\varkappa_3 + \Delta_3$
340°	0·6347	0·6347	—
350	0·6663	0·6663	—
360	0·6977	0·6977	—
370	0·7293	0·7291	—
380	0·7603	0·7603	—
390	0·7910	0·7911	—
400	0·8215	0·8215	—
410	0·8518	0·8517	0·8518
420	0·8818	0·8818	0·8816
430	0·9113	0·9116	0·9114
440	0·9407	—	0·9408
450	0·9696	—	0·9695
460	0·9978	—	0·9975
470	1·0253	—	1·0252
480	1·0526	—	1·0527
490	1·0796	—	1·0798

Die mit den drei Gleichungen für $\varkappa$ berechneten Werte stimmen, wie man sieht, ganz gut überein, woraus sich schliessen lässt, dass die graphische Interpolation von Δ sich mit genügender Sicherheit ausführen lässt.

Es wurde nun mit den Quarzapparaten 6 und 7 eine Reihe von Messungen ausgeführt, welche in Tabelle 5 vereinigt worden sind.

Tabelle 5.

Spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Kaliumnitrats in Quarzapparaten.

t	1	2	3	4	5	6	Mittel	Wahrscheinl. Fehler	Grösste Abweichung
340°	0·6350	0·6347	0·6348	0·6351	0·6347	0·6349	0·6349	0·0001	0·0004
350	0·6663	0·6663	0·6662	0·6668	0·6663	0·6668	0·6665	0·0001	0·0006
360	0·6974	0·6974	0·6976	0·6978	0·6977	0·6981	0·6977	0·0001	0·0007
370	0·7285	0·7286	0·7288	0·7291	0·7292	0·7294	0·7290	0·0001	0·0009
380	0·7596	0·7596	0·7598	0·7601	0·7603	0·7603	0·7600	0·0001	0·0007
390	0·7905	0·7905	0·7904	0·7909	0·7910	0·7909	0·7907	0·0001	0·0006
400	0·8214	0·8210	0·8208	0·8214	0·8215	0·8215	0·8213	0·0001	0·0007
410	0·8518	—	—	0·8514	0·8518	0·8518	0·8517	0·0001	0·0004
420	0·8817	—	—	0·8812	0·8818	0·8819	0·8817	0·0001	0·0007
430	0·9109	—	—	0·9106	0·9114	0·9113	0·9110	0·0001	0·0008
440	0·9397	—	—	0·9399	0·9407	0·9403	0·9401	0·0002	0·0010
450	0·9682	—	—	0·9688	0·9696	0·9692	0·9690	0·0002	0·0014
460	0·9964	—	—	0·9967	0·9977	0·9976	0·9971	0·0002	0·0013
470	1·0246	—	—	—	1·0253	1·0258	1·0252	0·0003	0·0012
480	1·0523	—	—	—	1·0526	1·0535	1·0528	0·0002	0·0012
490	1·0801	—	—	—	1·0797	1·0809	1·0802	0·0002	0·0012
500	1·1079	—	—	—	—	1·1063	1·1071	0·0005	0·0016

1. Apparat 7 KNO_3 A | 3. Apparat 7 KNO_3 A | 5. Apparat 6 KNO_3 M
2. „ 6 „ A | 4. „ 7 „ A | 6. „ 6 „ K

Man ersieht daraus, dass die Abweichungen, welche mit den verschiedenen Sorten von KNO_3 erhalten wurden, nicht grösser sind, als diejenige, welche die Bestimmungen mit einer Sorte KNO_3 zeigen. Es macht also keine Schwierigkeit, Kaliumnitrat von der erforderlichen Reinheit zu beschaffen.

In der achten Spalte von Tabelle 5 ist der Mittelwert von k angegeben. Nimmt man an, dass jede Messung ebenso gut zu hoch als zu niedrig sein kann, so findet man den in der neunten Spalte gegebenen wahrscheinlichen Fehler. Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit des KNO_3 sich in dem gleichen Apparate nicht mit einer Genauigkeit von 0·03 % bestimmen lässt. Die Abweichungen betragen, wie in der zehnten Spalte angegeben ist, bis 430° etwas weniger als 0·1 % des Werts, oberhalb 430° etwas mehr als 0·1 %. Den Mittelwert wird man jedoch bis auf 0·1 % genau annehmen können.

Hiernach wurde eine Reihe von Bestimmungen mit der ersten Form des Apparats, mit den Röhren 3 und 4 aus Jenaer Glas 59^{III} gemacht. Im allgemeinen wurde ganz so verfahren wie mit den Apparaten 6 und 7. Nur wurde hier die Temperatur des Bads eine halbe Stunde konstant gehalten, bevor die Messungen angefangen wurden. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Kaliumnitrats in Jenaer Glas 59^{III}.

t	1	2	3	4	5	Mittel	Wahrsch. Fehler	Grösste Abweich.
340°	0·6336	0·6330	0·6331	0·6332	0·6341	0·6334	0·0001	0·0011
350	0·6649	0·6649	0·6652	0·6648	0·6654	0·6650	0·0001	0·0006
360	0·6960	0·6968	0·6970	0·6950	0·6968	0·6963	0·0002	0·0020
370	0·7273	0·7283	0·7285	0·7260	0·7281	0·7276	0·0003	0·0025
380	0·7584	0·7593	0·7596	0·7569	0·7594	0·7587	0·0004	0·0027
390	0·7889	0·7900	0·7904	0·7876	0·7904	0·7895	0·0004	0·0028
400	0·8191	0·8205	0·8211	0·8182	0·8214	0·8201	0·0004	0·0032
410	0·8492	0·8507	0·8515	0·8487	0·8520	0·8504	0·0004	0·0033
420	0·8790	0·8808	0·8819	0·8789	0·8821	0·8805	0·0005	0·0032
430	0·9086	0·9108	0·9121	0·9088	0·9118	0·9104	0·0005	0·0035
440	0·9381	—	—	0·9385	0·9413	0·9393	0·0007	0·0032
450	0·9672	—	—	0·9680	0·9708	0·9687	0·0007	0·0036
460	0·9958	—	—	0·9968	0·9996	0·9974	0·0008	0·0038
470	1·0243	—	—	1·0247	1·0283	1·0258	0·0008	0·0040
480	1·0526	—	—	—	1·0567	1·0546	0·0013	0·0041
490	1·0805	—	—	—	1·0847	1·0826	0·0013	0·0042
500	1·1079	—	—	—	1·1119	1·1099	0·0013	0·0040

1. Apparat 4 KNO_3 *M*. 3. Apparat 4 KNO_3 *A*. 5. Apparat 3 KNO_3 *K*.
2. „ 3 „ *A*. 4. „ 4 „ *A*.

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die Übereinstimmung der Einzelbeobachtungen weit weniger gut ist als bei den Quarzapparaten. In der siebenten Spalte findet sich der Mittelwert, welcher bei höherer Temperatur höher, bei niedriger Temperatur niedriger ist als derjenige des Quarzapparats.

Die Widerstandskapazität dieser Glasröhren blieb nicht konstant, sondern nahm beim Erhitzen zu. Es ist übrigens beim Herstellen von Thermometern bekannt, dass dieses Glas beim Erhitzen eine bleibende Volumabnahme erfährt. Dies muss sich durch eine Zunahme der Widerstandskapazität kundgeben.

Die beobachteten Werte der Widerstandskapazität sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Widerstandskapazität bei 0°.

	Apparat 3	Apparat 4
1	91·65	73·68
2	—	73·73
3	—	73·79
4	91·83	—
5	91·85	—
6	91·90	73·87
7	91·89	73·85
8	91·81	73·83
9	91·83	73·82

Beim Apparate 4 zeigte sich von 1 bis 3 eine allmähliche Zunahme der Widerstandskapazität. Hiernach wurden die Röhren längere Zeit auf 520° erhitzt, bis die Widerstandskapazität konstant geworden war, was bei 6 der Fall war. Hier wurden einige Bestimmungen mit diesen Röhren ausgeführt. Als nun die Röhren während einiger Monate unbenutzt geblieben waren, war die Widerstandskapazität etwas zurückgegangen (von 7—8) und nahm beim Erhitzen nicht wieder zu.

Hiernach wurden zwei Bestimmungen mit den Apparaten 1a und 2a aus gewöhnlichem Glase ausgeführt. Weil es sich früher gezeigt hatte, dass die Apparate aus dieser Glassorte bei 500° eine bleibende Deformation erleiden, so wurden die Versuche nicht weiter ausgedehnt als bis 470°. Die Resultate finden sich in Tabelle 8.

Die Mittelwerte liegen bei niedrigen Temperaturen denjenigen der Quarzapparate ziemlich nahe, sind jedoch etwas niedriger. Bei höherer Temperatur werden die Werte jedoch höher als diejenigen der Quarzapparate. Die Widerstandskapazität dieser Apparate war vor und nach dem Erhitzen dieselbe. Die Versuche mit dem Quarzrohre 5 scheiterten,

Tabelle 8.

Spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Kaliumnitrats. Gewöhnliches Glas.

t	1	2	Mittel	Wahrsch. Fehler	Grösste Abweichung
340°	0·6345	0·6349	0·6347	0·0002	0·0004
350	0·6659	0·6663	0·6661	0·0002	0·0004
360	0·6971	0·6975	0·6973	0·0002	0·0004
370	0·7282	0·7288	0·7285	0·0002	0·0006
380	0·7592	0·7600	0·7596	0·0003	0·0008
390	0·7899	0·7908	0·7904	0·0003	0·0009
400	0·8205	0·8217	0·8211	0·0004	0·0012
410	0·8507	0·8522	0·8515	0·0005	0·0015
420	0·8808	0·8825	0·8816	0·0005	0·0017
430	0·9103	0·9124	0·9114	0·0007	0·0021
440	0·9398	0·9418	0·9408	0·0007	0·0020
450	0·9689	0·9708	0·9698	0·0007	0·0019
460	0·9974	0·9996	0·9985	0·0007	0·0022
470	1·0253	1·0285	1·0264	0·0011	0·0032

1. Apparat 2a KNO_3 *K*. 2. Apparat 1a KNO_3 *M*.

aus Gründen, welche hier mitgeteilt werden mögen, weil sich daraus zeigt, dass das Quarz Dekuge III nicht unbedingt für Leitfähigkeitsbestimmungen zu empfehlen ist. Die äussere Wand dieser Röhre ist nämlich rauh und enthält Kanäle in die Längsrichtung des Rohrs. Dadurch stieg das geschmolzene Salz an der Wand des Rohrs empor und gelangte durch die angebrachten Löcher an die Innenseite des Rohrs. Dadurch war ein Nebenschluss hergestellt, wodurch das Leitvermögen zu hoch ausfiel. Nun wurden die Löcher zugeschmolzen. Der Quarz bekam dadurch Risse, welche sich nicht zuschmelzen liessen und schliesslich zu einem Bruche der Röhre führten. Es zeigte sich nun, dass das Salz in die Kanäle des Quarzes eingedrungen war, beim Zuschmelzen der Löcher hatte dieses sich mit dem Quarz umgesetzt, zu Kaliumsilikat, und machte den Quarz brüchig.

8. Übersicht der Resultate.

Zum Schluss seien noch die Resultate der Bestimmungen mit den Quarzröhren und den Glasröhren aus 59^{III} und gewöhnlichem Glase untereinander und mit den Werten von Lorenz und Kalmus und von Goodwin und Mailey verglichen.

Die Zahlen von Goodwin und Mailey sind dazu auf unsere Temperaturskala umgerechnet. Die so berechneten Werte des Leitvermögens sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9.

Spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen KNO_3.

t	Nach *Goodwin* u. *Mailey*	Nach *Lorenz* u. *Kalmus*	t	Nach *Goodwin* u. *Mailey*	Nach *Lorenz* u. *Kalmus*
340°	0·6405	0·6336	430°	0·9138	—
350	0·6713	0·6668	440	0·9430	—
360	0·7020	0·6953	450	0·9715	—
370	0·7330	0·7236	460	1·000	—
380	0·7635	0·7516	470	1·028	—
390	0·7940	0·7796	480	1·055	—
400	0·8240	0·8076	490	1·081	—
410	0·8543	0·8356	500	1·108	—
420	0·8843	—			

In Fig. 9 findet sich eine graphische Darstellung aller dieser Beobachtungen. Die von mir mit den Quarzapparaten 6 und 7 gefundenen Werte sind durch eine horizontale Gerade dargestellt worden, und die Abweichungen, welche die übrigen Zahlen von diesen Werten zeigen, sind für verschiedene Temperaturen graphisch dargestellt. Man ersieht daraus die schon oben erwähnte Eigenschaft, dass die Bestimmungen in den Glasapparaten bei niedrigen Temperaturen kleinere Werte, bei höhern Temperaturen höhere Werte liefern als die Bestimmungen in Quarzgefässen. Weiter zeigt sich, dass bei niedriger Temperatur die Bestimmungen von Lorenz und Kalmus nahezu mit den meinigen zusammenfallen, bei höherer Temperatur jedoch sehr viel niedriger liegen. Die Werte von Goodwin und Mailey dagegen liegen bei niedriger Temperatur höher, bei höherer Temperatur aber sehr nahe an den meinigen.

Fig. 9.

Es ist nun einigermassen schwierig, den richtigen Mittelwert aus den Bestimmungen mit den Quarzapparaten und den verschiedenen Glassorten zu nehmen. Die Abweichungen der drei Mittelwerte voneinander zeigen, dass wenigstens zwei dieser Werte mit einem systematischen Fehler behaftet sind. Die relative Grösse des wahrscheinlichen Fehlers dieser drei Mittelwerte zeigt nur, dass der systematische Fehler bei den Quarzapparaten konstanter ist als bei den Glasapparaten, derselbe braucht jedoch nicht kleiner zu sein. Sucht man nun nach syste-

matischen Fehlern in den Bestimmungen des Leitvermögens, so findet man, dass dieselben dreierlei sein können.

1. Das KNO_3 zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Sauerstoffentwicklung. Die Gasblasen steigen in dem geschmolzenen Salze empor und lassen den Widerstand zu gross erscheinen. Je mehr Gas sich in der Schmelze befindet, d. h. je langsamer die Gasblasen aufsteigen, desto grösser wird der hierdurch bedingte Fehler sein. Nun werden die Gasblasen in einer vertikalen geraden Röhre schneller aufsteigen als in einer gebogenen, daher wird man in den Quarzgefässen bei höherer Temperatur die Leitfähigkeit niedriger finden als in den Glasgefässen.

2. Wie schon erwähnt, wurde es für möglich gehalten, dass die Temperatur bei den Glasapparaten etwas niedriger war als das Widerstandsthermometer angab. Dann sollte man, besonders bei höherer Temperatur, erwarten, dass die Leitfähigkeit in den Glasapparaten zu niedrig gefunden wurde.

3. Es besteht die Möglichkeit, dass bei den Glasapparaten dennoch eine geringe Elektrizitätsleitung durch das Glas stattfand. Es ist nämlich möglich, dass die Asbestfüllungen etwas KNO_3 aufnahmen, das sich an der Wand des Rohrs befand. Dann könnte die innere Asbestfüllung, die Glaswand und die äussere Glaswand einen Nebenschluss zu dem Salze in der Kapillare bilden. Hierdurch würde man die Leitfähigkeit in den Glasapparaten, besonders bei höherer Temperatur, zu hoch finden.

Die erstere Voraussetzung ist schwer zu prüfen. Zur Prüfung der zweiten und dritten waren die Versuche mit dem Quarzrohre 5 geplant, welche jedoch aus den gegebenen Gründen misslungen sind. Ich glaube jedoch, dass letzterer Umstand am schwersten wiegt, und möchte daher den Versuchen mit den Quarzapparaten ein grösseres Gewicht beilegen als denjenigen mit Glasapparaten. Nimmt man nun den Mittelwert aus den Bestimmungen mit den Glasapparaten und denjenigen aus den Bestimmungen mit den Quarzapparaten und erteilt letzterm das dreifache Gewicht des erstern, so erhält man schliesslich die Mittelwerte von Tabelle 10, welche man wahrscheinlich bis auf 0·1 % des Werts genau annehmen kann.

Die letzte Dezimale ist nicht genau, jedoch, zum Zwecke späterer Vergleichung, beibehalten worden. Ich hoffe, diese Zahlen später noch mit einem andern Quarzapparat zu kontrollieren.

Was die Temperaturmessungen anbetrifft, sei bemerkt, dass nach Abschluss dieser Messungen eine Arbeit von Waidner und Burgess[1])

[1]) Chem. News **103**, 25 (1911). Ref. Chem. Zentralbl. 1911, I, 705.

Tabelle 10.

Mittelwert des spezifischen Leitvermögens des geschmolzenen Kaliumnitrats.

t	$\varkappa$	$\Delta\varkappa$ pro 1°	t	$\varkappa$	$\Delta\varkappa$ pro 1°
340°	0·6347	—	430	0·9110	0·00295
350	0·6662	0·00315	440	0·9401	0·00291
360	0·6975	0·00313	450	0·9690	0·00289
370	0·7287	0·00312	460	0·9973	0·00283
380	0·7598	0·00311	470	1·0254	0·00281
390	0·7905	0·00307	480	1·0531	0·00277
400	0·8211	0·00306	490	1·0808	0·00277
410	0·8515	0·00304	500	1·1078	0·00270
420	0·8815	0·00300			

zu meiner Kenntnis gelangte, welche sich mit der Festlegung der Temperaturskala bei 600° beschäftigt. Von diesen Autoren wurden auch die Siedepunkte des Naphtalins und Benzophenons bestimmt, welche, auf $S = 445^{0}{\cdot}00$ umgerechnet, sich zu $218^{0}{\cdot}04$ und $306^{0}{\cdot}12$ ergaben.

Stellt man jetzt alle Messungen der Siedepunkte dieser beiden Körper zusammen, so wird:

	Siedepunkt des Naphtalins	Siedepunkt des Benzophenons	
	218°·06	306°·08	*Crafts*
	218 ·02	306 ·00	*Callendar* u. *Griffith*
	218 ·12	306 ·00	*Travers* u. *Gwyer*
	218 ·04	306 ·08	*Holborn* u. *Henning*
	218 ·04	306 ·12	*Waidner* u. *Burgess*
	218 ·05	306 ·06	*Aten*
Mittel	218°·06	306°·06	

Der Mittelwert von Naphtalin ändert sich nicht, derjenige von Benzophenon wird jedoch durch Aufnahme des Werts von Waidner und Burgess und des meinigen $306^{0}{\cdot}06$ statt, wie auf S. 4 angegeben ist, $306^{0}{\cdot}04$.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität, Juni 1911.

Beiträge zum Studium des flüssigen Zustands. I.
Ein Ausdruck für die latente Verdampfungswärme.

Von

Wm. C. Mc C. Lewis[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 11.)

Die einem System zugeführte Wärmemenge wird gewöhnlich folgendermassen ausgedrückt:

$$dQ = C_v\,dT + l\,dv.$$

Darin bedeutet C_v die spezifische Wärme des Systems bei konstantem Volumen und l die latente Ausdehnungswärme, d. h. die Wärme, die notwendig ist, um die Temperatur konstant zu halten, während die Ausdehnung sich vollzieht. Auch kann die Änderung der Gesamtenergie dU des Systems geschrieben werden:

$$dU = dQ - p\,dv,$$

wo p den äussern Druck, dem das System unterworfen ist, bedeutet.

Durch Verbindung beider Gleichungen erhält man:

$$dU = C_v\,dT + (l - p)\,dv.$$

Ferner kann, wenn die Änderung reversibel ist, der Zuwachs der Entropie ausgedrückt werden:

$$d\varphi = \frac{C_v\,dT}{T} + \frac{l}{T}\,dv.$$

Da dU und $d\varphi$ vollständige Differentiale sind, so folgt, dass:

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T} \tag{1}$$

und auch:

$$\frac{1}{T}\,\frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{1}{T}\,\frac{\partial l}{\partial T} - \frac{l}{T^2},$$

oder:

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{l}{T}. \tag{2}$$

Daher erhält man den gewöhnlichen Ausdruck:

$$l = T\,\frac{\partial p}{\partial T}.$$

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

Derselbe Ausdruck kann im Falle einer Flüssigkeit durch Anwendung der van der Waalsschen Gleichung erhalten werden und auch durch Einführung einer modifizierten Form der Dupréschen Beziehung zwischen dem Binnendruck K einer Flüssigkeit und der latenten Verdampfungswärme l pro Volumeinheit der Flüssigkeit[1]). So erhält man, wenn man die van der Waalssche Gleichung in der Form:

$$p = \frac{RT}{v-b} - K$$

schreibt, durch Differenzieren nach T, indem man das Volumen konstant hält:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{p+K}{T} - \frac{\partial K}{\partial T}$$

oder:

$$T\frac{\partial p}{\partial T} = K - T\frac{\partial K}{\partial T},$$

wo p im Vergleich zu K vernachlässigt ist.

Wenn wir nun schreiben[2]):

$$K - l = T\frac{\partial K}{\partial T},$$

so erhält man wie vorher:

$$l = T\frac{\partial p}{\partial T}.$$

Man wird indessen bemerken, dass dieses Resultat, obgleich es unter der Annahme abgeleitet ist, dass K mit der Temperatur variiert und mit l durch die Beziehung $K - l = T\frac{\partial K}{\partial T}$ verknüpft ist, die Gültigkeit dieser letztern Beziehung nicht beweist. So würde man, wenn man annimmt, dass K unabhängig von der Temperatur ist und infolgedessen $\frac{\partial K}{\partial T} = 0$, doch dasselbe Endresultat erhalten, nämlich:

$$l = T\frac{\partial p}{\partial T}.$$

Setzen wir die Ableitung fort, so wird man sehen, dass:

$$l = T\frac{\partial p}{\partial T}$$

sich leicht folgendermassen umformen lässt. Nach einer wohlbekannten thermodynamischen Beziehung ist:

---

[1]) Vgl. Lewis, Trans. Faraday Society 1911.

[2]) Vgl. Lewis, loc. cit.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -1$$

und daher:

$$T\frac{\partial p}{\partial T} = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{-\frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = -T\frac{\alpha_1}{\beta},$$

oder:

$$l = -T\frac{\alpha_1}{\beta},$$

wenn α_1 = dem Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit mit der Temperatur,

β = dem Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeit bei konstanter Temperatur ist.

Wenn ferner ϱ die Dichte der Flüssigkeit und D die gewöhnliche latente Verdampfungswärme (pro Gramm Flüssigkeit) ist, so gilt:

$$\underline{L = -\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}}.$$

Die auf beiden Seiten dieser Gleichung vorkommenden Grössen sind wenigstens annähernd für eine Anzahl von Flüssigkeiten bekannt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate angegeben, die hauptsächlich aus den in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, in den Castell-Evansschen Tabellen und in Winkelmanns Handbuch angegebenen Daten berechnet worden sind.

Vor Angabe der Beispiele dürfte es sich indessen empfehlen, darauf hinzuweisen, dass der Ausdruck:

$$l = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

wenn l die latente Verdampfungswärme pro Volumeinheit der Flüssigkeit ist, mit der wohlbekannten Clausius-Clapeyronschen Gleichung, nämlich:

$$T\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{L}{v_2 - v_1}$$

in Widerspruch zu stehen scheint, denn in diesem Falle setzen wir den Ausdruck $T\frac{\partial p}{\partial T}$ der latenten Verdampfungswärme pro Volumeinheit des Dampfes (annähernd) gleich. Die Unterscheidung läuft in Wirklichkeit auf die Tatsache hinaus, dass das System, auf das wir die van der Waalssche Gleichung (und die modifizierte Dupré sche Beziehung) angewendet haben, das flüssige allein ist, und der Ausdruck

$\frac{\partial p}{\partial T}$ bezieht sich daher nur auf den flüssigen Zustand. In der Clausius-Clapeyronschen Gleichung bezieht sich $\frac{\partial p}{\partial T}$ auf den gesättigten Dampfzustand. Dass das erstere eine Grösse von ganz anderm Betrage sein kann als das letztere, lässt sich durch einen Blick auf das pv-Diagramm, für das System Flüssigkeit—Dampf, wo die gestrichelten Linien AB, $A'B'$ die betreffenden Grössen bedeuten, erkennen. Tatsächlich ist der Zusammenhang zwischen beiden:

$$\left(\frac{\partial p_{\text{Flüssigkeit}}}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial p_{\text{Dampf}}}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{v_{\text{Dampf}}}{v_{\text{Flüssigkeit}}}.$$

Dies folgt aus der Beziehung:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p_{\text{Dampf}}}{\partial T}\right)_v = \frac{L}{RT^2} = \frac{l}{\varrho RT^2} = \frac{T}{\varrho RT^2}\left(\frac{\partial p_{\text{Flüssigkeit}}}{\partial T}\right)_v.$$

Daher:

$$\left(\frac{\partial p_{\text{Dampf}}}{\partial T}\right)_v = \frac{p_{\text{Dampf}}}{\varrho RT}\left(\frac{\partial p_{\text{Flüssigkeit}}}{\partial T}\right)_v$$

$$= \frac{1}{v_{\text{Dampf}}\,\varrho}\left(\frac{\partial p_{\text{Flüssigkeit}}}{\partial T}\right)_v = \frac{v_{\text{Flüssigkeit}}}{v_{\text{Dampf}}}\left(\frac{\partial p_{\text{Flüssigkeit}}}{\partial T}\right)_v.$$

Wenden wir uns nun wieder den Belegen für die Formel der latenten Wärme zu. Diejenigen Stoffe, die für die Daten zugänglich waren, sind unten angegeben. Die Tabelle enthält auch die Werte der Troutonschen Konstante für die entsprechenden Substanzen, da zwischen den beiden Ausdrücken, was ihren Anwendungsbereich betrifft, ein enger Zusammenhang zu bestehen scheint (vgl. S. 28 und S. 29).

Es ist zunächst klar, dass ein Vergleich zwischen den (direkt oder

Name der Substanz	$\beta . 10^7$
Äthylenchlorid	678 bei 10°
Äthylchlorid	1030 (*Amagat*), Druckgrenzen 1—500 Atm.
Äthylbromid	900 „ „ 1—500 „
Äthyljodid	740 „ „ 1—500 „
Methylacetat	968 bei 14·3°, Druckgrenzen 8—37 Atm.
Äthylacetat	1040 bei 13° (*Amagat*)
Benzol	920 bei 17·9° (*Röntgen*), Druckgrenzen 1—10 Atm.
Toluol	770 (*Pagliani* und *Palazzo*)
Xylol	734 „ „ „
Cymol	725 „ „ „
Brom	581 (*Richards* und *Stull*)
Quecksilber	37 (*Bridgman*), Druck in kg/qcm
Aceton	831 aus *Amagats* Resultaten, Druckgrenzen 9—36 Atm.
Schwefelkohlenstoff	800 (*Röntgen*) bei 3°
Äther	1470 (*Amagat*), Druckgrenzen 1—50 Atm.
Chloroform	900 (*Richards, Stull*) reduziert auf Atm. als Einheit
Tetrachlorkohlenstoff	970 (*Ritzel*) bei 20°, Extrapol. auf Druck Null
Methylalkohol	790 (*Amagat*), Druckgrenzen 1—500 Atm.
Äthylalkohol	830 (*Dupré*), [960 (*Amagat*)]
n-Propylalkohol	895 (*Röntgen*)
Isopropylalkohol	950 „
n-Butylalkohol	833 „
Wasser	481 bei 9° (*Röntgen, Schneider*)
Essigsäure	407 (*Colladon* und *Sturm*)

mittels der Clausius-Clapeyronschen Gleichung) beobachteten und den berechneten Werten von L bei der gleichen Temperatur vorgenommen werden sollte. Wegen des Mangels an Daten ist es indessen in mehrern Fällen nötig gewesen, nur solche Ergebnisse zu zitieren, die zur Verfügung standen. Wenn der Unterschied zwischen den Temperaturen in den beiden Fällen gross ist (z. B. Xylol, Cymol usw.), kann man die Resultate nicht als sehr vergleichbar betrachten, denn die latente Wärme hat im allgemeinen einen recht hohen (negativen) Temperaturkoeffizienten. Wichtiger indessen ist die Genauigkeit der Kompressibilitätsresultate. Eine genaue Bestimmung der absoluten Kompressibilität ist experimentell sehr schwierig, und es ist daher zu erwarten, dass die Ergebnisse in manchen Fällen mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein werden[1]). Da ferner für alle erwähnten Stoffe, mit Ausnahme

[1]) Vgl. Quincke, Ann. d. Physik [3] **44**, 776 (1891).

$\alpha_1 \cdot 10^3$	T abs.	$-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$ in Kal.	L beob. in Kal.	Temp. auf die sich L beob. bezieht	*Trouton*-sche Konstante
1·1933 *Landolt* u. *Börnsteins* Tab.	273	89·3	85·4	0°	23
1·5746 „ „ „ „	273	109	100·1	21	21·18
1·334 „ „ „ „	273	65·5	61·65	38	21·52
1·152 „ „ „ „	273	52	46·87	71·3	21·18
1·3498 „ „ „ „	273	94·7	113·89	0	25
1·2585 „ „ „ „	273	86·9	86·7 102·14	75·9 0	20·88
1·156 „ „ „ „	288	98	106	15	20·8
1·028 „ „ „ „	273	98·3	83·55	110·8	20·02
0·9506 „ „ „ „	273	95·7	78·25	139	20·15
0·895 „ „ „ „	273	90·1	66·3	175	19·83
1·062 „ „ „ „	273	37·3	45·6	58	21·78
0·1808 *Callendar* u. *Moss*	293	24·68	31·71 31·28	20 0	21·5
1·32 *Landolt* u. *Börnsteins* Tab.	273	130·3	139	0	22·84
1·12 „ „ „ „	273	70·4	89·5	0	20·84
1·513 „ „ „ „	273	91·2	93·5 94	0	21·94
1·217 „ „ „ „	273	57·6	67	0	21·74
1·184 „ „ „ „	273	48·6	52	0	20·62
1·1856 *Landolt* u. *Börnsteins* Tab.	273	123·6	289—292	0°	24·67
1·05 „ „ „ „	273	117	221—229	0	26·39
0·7743 „ „ „ „	273	68·7	165·9	0	26·59
1·043 „ „ „ „	273	89	161	82	26·46
0·8375 „ „ „ „	273	79·2	143	116	26·16
negativ „ „ „ „ Null „ „ „ „ positiv „ „ „ „	273 277 $>$ 277	negativ Null positiv	600 annähernd	—	25·90
1·063 bei 20°, *L.* u. *B.* Tabellen	273	163	84·9	118°	13·74

des Quecksilbers, die Kompressibilität sich mit dem Druck ändert, sollten die Werte, damit man vergleichbare Resultate erhält, auf den Druck Null extrapoliert werden. Dies ist nur in einigen wenigen Fällen getan worden[1]).

Die Bestimmung der latenten Verdampfungswärme selbst kann auch einen beträchtlichen Fehler einschliessen[2]). Mit diesen Einschränkungen ist man berechtigt anzunehmen, dass die Beziehung für Flüssigkeiten gilt, die weder im flüssigen, noch im gasförmigen (Dampf-) Zustand

[1]) A. Ritzel, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 319 (1907).

[2]) In dieser Hinsicht empfiehlt Nernst (Applications of Thermodynamics to Chemistry, S. 103) die Anwendung der Beziehung:

$$L = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \left(1 - \frac{p}{\pi}\right) \log \frac{p_1}{p_2},$$

die an Genauigkeit die direkt beobachteten Resultate übertrifft.

associiert sind. Für diese Substanzen erhält man auch den normalen Wert der Troutonschen Konstante.

Anderseits wird man im Falle solcher Flüssigkeiten, die wie Alkohol, erwiesenermassen im flüssigen Zustand erheblich associiert, aber in Dampfform praktisch nicht associiert sind, beobachten, dass die berechnete latente Wärme nur die Hälfte der beobachteten ausmacht. Für diese Stoffe ist die Troutonsche Konstante abnorm hoch. In dem Falle des Wassers ist wegen des Auftretens des Dichtemaximums bei 4^0 (bei gewöhnlichem Druck) der Ausdehnungskoeffizient von 0 bis 4^0 negativ und später positiv, so dass eine entsprechende Vorzeichenänderung in dem berechneten Wert der latenten Wärme hervorgerufen wird.

In dem speziellen Falle der Essigsäure beträgt die berechnete latente Wärme annähernd das Doppelte der beobachteten. Die Troutonsche Konstante ist abnorm niedrig. Dieses Verhalten rührt zweifellos daher, dass nicht nur die Flüssigkeit associiert ist, sondern auch der Dampf und dieser zu einem höhern Polymerisationsgrad. Ramsay und Young[1]) fanden unter Verwendung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, dass die latente Verdampfungswärme der Substanz mit steigender Temperatur zunahm, bei ungefähr 110^0 ein Maximum erreichte ($L =$ 92·79 kal.), um hierauf stetig abzunehmen.

Im Falle associierter Flüssigkeiten wird allgemein angenommen, dass die beobachtete latente Verdampfungswärme aus zwei Teilen besteht; 1. der Wärme, die erforderlich ist, um die Aufspaltung der komplexen Moleküle in die einfachen zu veranlassen, und 2. die Wärme, die notwendig ist, um die Änderung in der räumlichen Verteilung der Moleküle herbeizuführen, welche für den Dampfzustand charakteristisch ist. Da die „berechneten" Werte dieser Abhandlung die für den Vorgang 1 erforderliche Wärme nicht berücksichtigen, so wird man erwarten, dass die berechneten Werte niedriger sind als die beobachteten. Dies ist tatsächlich der Fall, und wenn wir annehmen, dass den beobachteten Abweichungen ein quantitativer Sinn zugeschrieben werden kann, so würde sich ergeben, dass annähernd dieselbe Wärmemenge notwendig ist, um die Depolymerisation der Moleküle in einfache zu bewirken, wie zur Verdampfung der resultierenden einfachen Moleküle.

Im Falle des Wassers ist es möglich, eine sehr rohe Annäherung an die zur Aufspaltung der komplexen Moleküle in einfache erforderliche Wärme zu erhalten. So beträgt nach van Laar[2]) unter der An-

[1]) Journ. Chem. Soc. **49**, 790 (1886).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 1 (1899).

nahme, dass der Komplex $(H_2O)_2$ ist, und dass sich ein Gleichgewicht einstellt, nämlich:

$$(H_2O)_2 \rightleftarrows 2H_2O,$$

und unter Annahme der von Ramsay und Shields[1]) angegebenen Werte des Associationsfaktors, die Dissociationswärme des Komplexes 1930 Kal. pro 18 g (zwischen 0 und 60°). Natürlich kann dies nur eine sehr angenäherte Berechnung sein, denn es ist bekannt, dass auch $(H_2O)_3$ vorhanden ist. Sie kann indessen die richtige Grössenordnung angeben. Nach van Laar enthält ein Gramm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur annähernd 0·8 g des Komplexes. Daher beträgt die Wärmemenge, die bei dem Vorgang der Dissociation des Komplexes pro Gramm Wasser absorbiert werden muss, $\frac{1930.0{\cdot}8}{18} = 85$ Kal., d. i. eine sehr erhebliche Wärmemenge. Bei den normalen Flüssigkeiten kommt ein solches Glied natürlich nicht in Betracht.

Um das Verhalten der Essigsäure zu erklären, müssen wir offenbar annehmen, dass die latente Wärme der Depolymerisation im flüssigen Zustand minus die latente Wärme der Polymerisation im Dampf eine negative Grösse ist, d. h. dass bei diesem Teil des Vorgangs Wärme entwickelt wird. Wenn nun die Temperatur steigt, nimmt der Associationsgrad im Flüssigkeits- und Dampfzustand ab, aber nicht notwendigerweise mit der gleichen Geschwindigkeit. Es ist wahrscheinlich, dass sich der Dampf rascher depolymerisiert als die Flüssigkeit. Es muss daher eine Temperatur bestehen, bei der im Flüssigkeits- und im Dampfzustand derselbe Polymerisationsgrad herrscht. Bei dieser Temperatur sollte der Ausdruck $-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$ mit L identisch sein. Wegen Mangels der erforderlichen Daten kann das nicht geprüft werden.

Es ergibt sich klar aus einem Vergleich der Resultate an associierten Flüssigkeiten mit solchen an normalen, dass wir die Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten associierter Flüssigkeiten als zusammengesetzte Grössen ansehen müssen. Wenn wir demnach v das beobachtete Volumen einer gegebenen Menge irgend einer (associierten oder nichtassociierten) Flüssigkeit nennen, so können wir dieses in zwei Teile zerlegen, v_1 und v_2, wovon sich v_1 auf den tatsächlichen freien Raum zwischen den Molekülen und v_2 auf den tatsächlichen Raum der Moleküle bezieht. Bei associierten Flüssigkeiten, deren Associationsgrad sich mit der Temperatur und zu einem geringern Grad mit dem Druck ändert, können wir schreiben:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 106 (1894).

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dv_1}{dt} + \frac{dv_2}{dt},$$

wo $\frac{dv_1}{dt}$ die Änderung des freien Raumes pro Grad und $\frac{dv_2}{dt}$ die Volumänderung, die die chemische Änderung der Natur der Moleküle infolge der Änderung (d. h. Abnahme) der Association pro Grad begleitet, bedeutet.

In ähnlicher Weise können wir schreiben:

$$\frac{dv}{dp} = \frac{dv_1}{dp} + \frac{dv_2}{dp},$$

aber für flüssige Systeme scheint es berechtigt, anzunehmen, dass $\frac{dv_2}{dp}$ klein sein kann im Vergleich zu $\frac{dv_1}{dp}$, und dass daher die Kompressibilität associierter Flüssigkeiten kaum irgend welche Besonderheiten zeigen werden, die sie scharf von normalen Flüssigkeiten unterscheiden würden.

Was den Ausdehnungskoeffizienten anbetrifft, so ist der Teil $\frac{dv_1}{dt}$ immer positiv; der Teil $\frac{dv_2}{dt}$ kann sowohl positiv wie negativ sein, denn mit zunehmender Temperatur wird das System bestrebt sein, diejenigen Komponenten zu bilden, deren Entstehung mit Absorption von Wärme verknüpft ist.

Beim Wasser haben wir daher anzunehmen, dass $\frac{dv_2}{dt}$ negativ ist und einen numerisch grössern Wert hat als $\frac{dv_1}{dt}$ zwischen den Temperaturen 0—4°, so dass α_1 negativ ist.

Bei 4° ist: $\frac{dv_1}{dt} = -\frac{dv_2}{dt}$ und: $\alpha_1 = 0$.

Oberhalb 4° ist: $\frac{dv_1}{dt} > -\frac{dv_2}{dt}$.

Die latente Verdampfungswärme bei verschiedenen Temperaturen.

Obgleich ein grosser Mangel an solchen Daten herrscht, wie sie erforderlich sind, um den Ausdruck für die latente Verdampfungswärme bei verschiedenen Temperaturen zu prüfen, so ist es doch möglich, bei einigen Stoffen einen Vergleich anzustellen. Die betreffenden Stoffe sind Äther, Benzol, Aceton und Äthylalkohol.

Äther.

Die Kompressibilität von Äther ist von Amagat[1]) bei den unten angegebenen Temperaturen bestimmt worden. Die Druckgrenzen, zwischen denen die Bestimmung von β ausgeführt wurden, sind annähernd 8—30 Atmosphären.

Temperatur	$\beta . 10^6$	
13°	168	Die benutzte Druckeinheit ist 1 Megadyne/qcm
25·4	187·5	
63	296·1	
78·5	362·2	
99	547·8	

Die neuen Bestimmungen von β durch Suchodski[2]) zwischen den Temperaturen 12·2—34·8° stimmen gut mit den Amagatschen Ergebnissen überein. Suchodskis Druckgrenze ist 18 Atmosphären. Die Ausdehnungskoeffizienten nach Pierres Resultaten[3]) sind:

Temperatur	α_1
13°	0·00157458
25·4	0·0016312
63	0·0018095
78·5	0·00188027
99	0·00198036

Die Dichte (ϱ) nach den Daten von Ramsay und Young ist:

Temperatur	ϱ
13°	0·7210
25·4	0·7070
63	0·6617
78·5	0·6417
99	0·6120

Die beobachteten Verdampfungswärmen (d. h. aus Dampfdruckkurven) L pro Gramm sind nach Ramsay und Young:

Temperatur	L
13°	89·91
25·4	86·66
63	78·11
78·5	74·32
99	68·65

Die unter Benutzung der obigen Daten für α_1, β und ϱ sich ergebenden Werte des Ausdrucks $-\frac{T}{\varrho}\frac{\alpha_1}{\beta}$ sind unten angegeben. Es sei

[1]) Castell-Evans Tabellen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 371 (1910).

[3]) Landolt und Börnstein, Tabellen.

bemerkt, dass, um das Resultat in Kalorien auszudrücken, die obigen Werte von β mit 42 multipliziert werden müssen.

Temperatur	$-\frac{T}{\varrho}\frac{\alpha_1}{\beta}$	L (beob.)
0°	91·2 Kal.	93·5—94 Kal.
13	88·5	89·9
25·4	87·3	86·6
63	73·4	78·1
78·5	67·6	74·3
99	52·3	68·6

Man wird sehen, dass die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ziemlich gut ist, besonders bei niedrigen Temperaturen. Die Diskrepanzen rühren zweifellos von einer fehlerhaften Bestimmung von α_1 und β, speziell dem letztern bei hohen Temperaturen, her.

Benzol.

Die Kompressibilität. Die folgende Tabelle gibt die aus den Castell-Evansschen Tabellen zusammengestellten Daten mit den Druckgrenzen (in Atmosphären), unter denen die Versuche ausgeführt wurden. β bezieht sich wieder auf eine Megadyne als Druckeinheit.

Temperatur	$\beta \cdot 10^6$	Druckgrenzen	Autor
5·95°	81·92	1—8	*Röntgen*
50·1	109·55	1—4	*Pagliani* u. *Palazzo*
78·8	124·36	1—4	*Pagliani* u. *Palazzo*
99·3	184·56	8—37	*Amagat*

Suchodski[1]) hat Bestimmungen von β ausgeführt, die mit den angeführten nahe übereinstimmen. Die Druckgrenze betrug 18 Atmosphären.

Die Einheit des Druckes ist Atm./qcm (nicht Megadyne/qcm). Suchodskis Resultate sind:

t	12·9°	$\beta \cdot 10^6 =$	86·8
t	34·9	$\beta \cdot 10^6 =$	100·3
t	99·9	$\beta \cdot 10^6 =$	189·8

Die Werte für den Ausdehnungskoeffizienten α_1 sind diejenigen von Lachowicz[2]) und auch die von Castell-Evans in seinen Tabellen umgerechneten. Die Dichteangaben (ϱ) sind von Lachowicz[3]). Die beobachteten Werte für die latente Wärme L sind den

[1]) Loc. cit.

[2]) Landolt und Börnstein, Tabellen.

[3]) Beilstein-Zit.

Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen. Nur zwei Werte sind angegeben, und zwar bei 0 und bei 80°. Die andern sind graphisch erhalten worden, unter der Annahme, dass L eine lineare Funktion der Temperatur ist. Diese Daten sind die folgenden:

Temp.	α_1 (*Lachowicz*)	α_1 (*Castell-Evans*)		ϱ (*Lachowicz*)	L cal/g
5·95°	0·0012185	0·0011415	Zu beachten die Abnahme des Wertes mit zunehmender Temperatur	0·88885	107·6
50·1	0·0013599	0·000943		0·84539	99
78·8	0·0013429	0·0008062		0·81239	93
99·3	0·00134 (angenomm. Wert)	0·0007220		0·792 (extrapoliert)	89

Bei Benutzung der obigen Daten erhält man die folgenden Werte für L beobachtet und berechnet:

Temp.	$-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$ (α_1 *Lachowicz*)	L	$-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$ (α_1 *Castell-Evans*)
5·95°	112·4 Kal.	107·6 Kal.	104·5
15	98	106	—
50·1	107·9	99	75·5
78·8	111·4	93	67
99·3	81·2	89	—

Man wird bemerken, dass die berechneten Werte der latenten Wärme unregelmässig variieren. Die aus den Castell-Evansschen Zahlen für α_1 berechneten stimmen mit den beobachteten nicht so gut überein wie die aus den Lachowiczschen Daten berechneten. Die Formel ist indessen im Falle des Benzols angenähert bestätigt.

Aceton.

Die benutzten Kompressibilitätsdaten stammen von Amagat. Amagat bestimmte β bei 14 und bei 99°. In Ermanglung experimenteller Daten war es notwendig, anzunehmen, dass eine lineare Funktion zwischen β und t besteht, und die interpolierten Werte graphisch zu erhalten. Die Druckgrenzen in den Amagatschen Versuchen sind 8 bis 32 Atm. Die Werte von β beziehen sich auf eine Megadyne als Druckeinheit.

Die Dichte ϱ ist dem Beilstein entnommen (verschiedene Autoren). Die Ausdehnungskoeffizienten α_1 sind die Ergebnisse von Thorpe und gelten zwischen 0 und 54°. Die latente Wärme L (beob.) ist von Winkelmann.

Temp.	ϱ	α_1	$\beta \cdot 10^6$	L Kal.
15	0·79726	0·0014436	112	134·9
25	0·78630	0·0015041	134	132·2
56	0·7506	0·0016916	198	123·7

Aus den obigen Daten erhält man die folgenden Werte für die latente Wärme:

Temp.	$-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$	L beob.
0°	130·3 Kal.	139 Kal.
15	111	134·9
25	101·3	132·2
56	89·2	123·7

Die Übereinstimmung ist nicht so gut wie in dem vorhergehenden Falle.

Äthylalkohol.

Auch mit dieser Substanz wurde ein Versuch gemacht, L und $-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$ bei verschiedenen Temperaturen zu vergleichen, in der Hoffnung, dass sich bei höhern Temperaturen die Association vermindern könnte, und infolgedessen eine nähere Übereinstimmung zwischen den Ausdrücken ermöglicht werden würde, vorausgesetzt, dass die bei 0° beobachtete Diskrepanz von dieser Ursache herrührt. Eine Prüfung der aufzutreibenden Daten — den α_1 und β — zeigte, dass keine Schlussfolgerung mit Sicherheit gezogen werden konnte, da der Ausdruck $-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$ gegen Fehler in der Bestimmung sehr empfindlich ist. Die α_1-Daten von Kopp, bzw. Hirn weichen besonders stark voneinander ab. Die α_1-Daten von Barus sind bei einem zu hohen Druck bestimmt worden (150 bis 200 Atm.), um für die Berechnung richtig verwendbar zu sein, denn β ändert sich stark mit dem Druck. Pagliani und Palazzo[1]) geben eine Interpolationsformel an (wobei die Druckgrenzen bei der Bestimmung 1 bis 4 Atm. sind), aber die Formel gilt nur bis 68°. Die folgende Tabelle enthält die Kompressibilitätsdaten von Barus:

Temp.	$\beta \cdot 10^{-6}$	Druckgrenzen (Atm.)	
28	84·88	150—200[2])	
28	83·98	150—300	eingesetzt zu Vergleichszwecken
28	79·94	150—400	
65	108·57	150—200[3])	
100	165·81	150—200	
185	315·83	150—200	
310	4145·25	150—200	
310	2191·06	150—300	eingesetzt zu Vergleichszwecken
310	1510·06	150—400	

[1]) Landolt-Börnsteins Tabellen.

[2]) Pagliani und Palazzos Resultat für β bei 28° ist 104·3 (Megadyne als Druckeinheit), wenn die Druckgrenzen im Versuch 1 bis 4 Atm. sind.

[3]) Pagliani und Palazzo geben 114·5 für β_{65^0}, wenn die Druckgrenzen 1 bis 4 Atm. sind.

Ausdehnungskoeffizienten:

Temp.	α_1 (*Kopps* Interpolationsformel) gültig 0—80°	α_1 (*Hirn*sche Interpolationsformel) gültig 64—150°
28	0.00108527	—
65	0.0011432	0.00211068
100	—	0.0028493
185	—	0.00464316 (extrapoliert)

Die Werte für die Dichte und die latente Wärme sind die folgenden:

Temp.	ϱ	L Kal. (*Ramsay* u. *Young*)
28	0.78248	220.2
65	0.7434	211.7
100	0.7141	197.1
185	0.5883	133.8

Aus den obigen Daten für α_1, β und ϱ erhält man schliesslich die folgenden Werte von L berechnet und beobachtet:

Temp.	$-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}\cdot\left(\begin{matrix}\alpha_1 \text{ von}\\ \textit{Kopp}\end{matrix}\right)$	$-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}\cdot\left(\begin{matrix}\alpha_1 \text{ von}\\ \textit{Hirn}\end{matrix}\right)$	L beob.
0	117 Kal.	—	221—229 Kal.
28	117.1	—	220.2
65	114	210.4 Kal.	211.7
100	—	213.7	197.1
185	—	272.8	133.8

Infolge des Umstands, dass die β-Werte für den vorliegenden Zweck zu klein sind (da sie unter hohem Druck bestimmt sind), wird der Wert von $-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$ zu hoch sein, und dies ist wahrscheinlich die Ursache des augenscheinlichen Anstiegs der Werte mit der Temperatur.

Ausser den oben angeführten Daten sind neuerdings sorgfältige Bestimmungen sowohl der Kompressibilität wie des Ausdehnungskoeffizienten von A. W. Smith[1]) ausgeführt worden, allerdings leider nicht über ein weites Temperaturbereich.

Die Ergebnisse sind die folgenden:

Äthylalkohol (99.6 %).

Temp.	α_1	$\beta \cdot 10^6$	
22	$112 \cdot 10^{-5}$	108 bei 20.1°	Die Druckeinheit ist die Atmosphäre
40.5	$116 \cdot 10^{-5}$	122 „ 40°	

Nimmt man die Dichten bzw. zu

0.778 bei 22°
0.771 bei 40.5°

an, so findet man die folgenden Werte für $-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$:

[1]) Proc. Amer. Acad. 42, 421 (1907).

Temp.	$-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$	L (*Ramsay* und *Young*)
22	93·71 Kal.	220·6
40·5	93·15	218·7

Die (sehr kleine) Abnahme von $-\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$ mit steigender Temperatur braucht nur scheinbar zu sein, d. h. die berechneten und die beobachteten Werte können sich mit steigender Temperatur nähern, aber wir haben natürlich bisher keine experimentellen Gründe für diese Schlussfolgerung.

Zusammenfassung.

1. Die latente Verdampfungswärme L pro Gramm Flüssigkeit ist mit dem Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeit und mit dem Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit durch die Beziehung:

$$L = -\frac{T\alpha_1}{\varrho\beta}$$

verknüpft, wo ϱ die Dichte der Flüssigkeit bedeutet.

2. Soweit Daten zur Verfügung stehen, kann gesagt werden, dass die obige Beziehung gut für normale Flüssigkeiten gilt, aber auf associierte ganz unanwendbar ist.

3. In einigen Fällen ist die Beziehung über ein beträchtliches Temperaturbereich angewendet worden.

Über Kondensation von Dämpfen.

Von

Felix Becker.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 8. 11.)

Historische Einleitung.

Über die Kondensation von Dämpfen in Zustandsgebieten, in denen sich Flüssigkeit als stabile Phase bilden muss, liegt eine ganze Reihe von Arbeiten vor.

Der erste, der sich eingehender mit dieser Frage beschäftigte, war Aitken[1]), der im Jahre 1880 einige Bemerkungen über den Zusammenhang zwischen Dunst, Nebeln und wolkiger Kondensation veröffentlichte, die allerdings keine zahlenmässigen Angaben enthielten. Er kam zu dem Schlusse, dass das Vorhandensein von Dunst- oder Staubteilchen eine notwendige Vorbedingung zur Bildung von Nebeln sei, d. h. er fand nur Nebelbildung in unfiltrierter Luft; machte er dagegen mit Hilfe eines Wattefilters die Luft staubfrei, so blieb jede Kondensation in Form von Nebeln oder Wolken aus. Zugleich machte er auch die Beobachtung, dass das Erhitzen fester Körper, etwa von Glas oder Eisen, dann das Zuleiten von Flammengasen usw. den Dunstgehalt in dem Nebelgefässe sehr merklich steigerten.

In den folgenden Jahren beschäftigten sich dann noch Coulier[2]), Kiessling[3]) und R. v. Helmholtz[4]) eingehender mit der Kondensation von Dämpfen, insbesondere mit der Erforschung der Bedingungen, unter welchen bei Luft, die mit Wasserdampf gesättigt war, Nebelbildung eintrat. Sie bedienten sich vornehmlich der sogenannten Entspannungsmethode, d. h. sie riefen in einem luftdicht verschlossenen Gefässe durch plötzliches Dilatieren der darin enthaltenen Luft adiabatische Druckerniedrigungen hervor, so dass die infolgedessen übersättigten Dämpfe zu Nebeltröpfchen kondensiert wurden.

Auch diese Forscher standen zunächst auf dem Standpunkte, dass

---

[1]) Nature **23**, 195 (1880).

[2]) Journ. d. Pharmacie et de Chimie 1881.

[3]) Verh. d. naturw. Vereins v. Hamburg-Altona, 3. Abt. 1 (1884).

[4]) Wied. Ann. **27**, 508 (1886).

die Kondensation des Wasserdampfes notwendig an das Vorhandensein von Staubteilchen gebunden sei, und dass die Nebelbildung desto leichter und stärker auftrete, je mehr Staubkerne in der Luft vorhanden seien. Aber schon R. v. Helmholtz wies darauf hin, dass die kondensierende Wirkung der Kerne noch bedeutend verstärkt wird, wenn zwischen den festen Teilchen und dem Dampfe ausser den Kapillarkräften noch andere Kräfte, z. B. chemische, wirksam würden. In diesem Falle würden dann die Nebel früher und stärker auftreten, ja sogar „permanent" werden, d. h. sich schon ohne Übersättigung bilden und erhalten. Als besonders wirksam in dieser Hinsicht zeigten sich feste Salze und Dämpfe von Säuren.

R. v. Helmholtz begnügte sich nun nicht mit der qualitativen Untersuchung dieser Erscheinungen. Er bestimmte für verschiedene Temperaturen die Minimaldepressionen, d. h. die kleinsten Druckerniedrigungen, die eben noch nötig waren, um Nebelbildung zu erzeugen. Er fand, dass diese Minimaldepressionen für Wasser mit steigender Temperatur abnahmen, während sie für Schwefelsäurelösungen von verschiedener Konzentration und für $NaCl$-Lösungen mit steigender Temperatur wuchsen. Aus den Minimaldepressionen berechnete er die jeweiligen Abkühlungen, die der Dampf bei der adiabatischen Dilatation erfahren hatte, und hieraus wiederum liess sich der Sättigungsgrad der Luft und somit der Dampfdruck von Lösungen berechnen.

Bei Beobachtung der Depressionen kam R. v. Helmholtz zu der Überzeugung, dass die Grösse der Depressionen nicht von der Menge, sondern von der Grösse der Staubkörner abhinge. Da nun in jedem nicht zu kleinen Luftvolumen Staubkörner von jeder Grösse vorhanden seien, so wäre es für die Beobachtung einerlei, wieviel Staub von jeder Grösse vorhanden wäre, wenn nur überhaupt welcher da sei.

In den folgenden Jahren wurde nun zum Unterschied von der bisher gebräuchlichen Entspannungsmethode eine andere benutzt, bei der ein Dampfstrahl aus einer feinen Spitze seitlich in ein weiteres Rohr austrat und hier der verschiedensten Beeinflussung ausgesetzt werden konnte.

Zunächst fand R. v. Helmholtz[1]), dass durch Elektrisieren des Dampfstrahles die Kondensation gesteigert, der Strahl bunt gefärbt wurde. Diese Beobachtungen setzte dann Aitken fort, und im Jahre 1892[2]) fasste er die Möglichkeiten einer begünstigenden Beeinflussung der Kondensation in folgende fünf Fälle zusammen:

[1]) Wied. Ann. **32**, 1 (1887).

[2]) Proc. Roy. Soc. London **51**, 408—439 (1892).

1. Elektrisierung.
2. Vermehrung der Staubpartikelchen in der Luft.
3. Niedrige Temperatur.
4. Hoher Druck des Dampfes.
5. Hindernisse vor dem Strahl oder Rauhigkeiten der Mündung des Dampfrohres.

Im zweiten Teil der Arbeit beschäftigt sich Aitken näher mit den Farbenerscheinungen der Nebel, und er kommt zu dem Schluss, dass ausser dem Sättigungsgrade und der Staubmenge die Grösse der kondensierenden Partikel Einfluss auf die Färbung hat. Von der Grösse der Tropfen hängt es ab, welche Farbe erscheint, während deren Tiefe von der Zahl der Tropfen abhängig ist.

Der erste Forscher, der das notwendige Vorhandensein von Staubteilchen bei der Kondensation von Wasserdampf leugnete, war C. T. R. Wilson. Im Jahre 1896 und folgenden veröffentlichte er eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Kondensation des Wasserdampfes in Gegenwart von staubfreier Luft, von andern Gasen und dann unter Einwirkung von Röntgenstrahlen, radioaktiven Strahlen, des ultravioletten Lichtes u. a. beschäftigen. Mit Hilfe der Expansionsmethode fand Wilson[1]), dass man wolkige Kondensation auch in Abwesenheit von Staub erhalten könne, wenn man nur mit Wasserdampf gesättigte Luft über einen bestimmten kritischen Betrag ausdehne, und zwar bestimmte er diesen als:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\text{Vol. nach d. Expans.}}{\text{Vol. vor d. Expans.}} = 1{\cdot}252 \text{ bis } 1{\cdot}37,$$

wobei der Wert $\frac{v_2}{v_1} = 1{\cdot}25$ etwa einer vierfachen Übersättigung entspricht.

Entsprechende Versuche stellte er über die Kondensation des Wasserdampfes in Gegenwart von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Chlor an Stelle von Luft an. Über die Wirkung der Röntgenstrahlen und der Uranstrahlen auf die Kondensation von Wasserdampf fand er[1]), dass zwar durch die Wirkung dieser Strahlen die Zahl der Kerne und somit der gebildeten Tropfen wächst, dass aber die Minimalexpansion dieselbe bleibt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse über die Wirkung der verschiedenen Strahlungen auf die Kondensation von Wasserdampf gibt Wilson[2]) in einer Arbeit vom Jahre 1898. In der Mehrzahl der von ihm besprochenen Fälle ist die Begünstigung der

[1]) Roy. Soc. 3. März 1896; Proc. Cambr. Phil. Soc. 9, 333—338 (1897).
[2]) Proc. Roy. Soc. London 64, 127—130 (1898).

Kondensation der Bildung von Ionen infolge der Bestrahlung zuzuschreiben.

Dass die Kondensation von Wasserdampf in staubfreier Luft an elektrischen „Keimen" irgendwelcher Art stattfinde, wurde kurze Zeit darauf durch F. G. Donnan[1]) bestätigt, der Versuche mit organischen, nicht oder nur schwach ionisierenden Flüssigkeiten anstellte, aus welchen er den Schluss ziehen konnte, dass bei nicht ionisierenden Flüssigkeiten die Kondensation mit grösserer Schwierigkeit stattfände als bei solchen, die eine ionisierende Kraft besässen.

Die weitaus umfangreichsten Studien über die Eigenschaften der Kondensationskerne hat dann in den letzten Jahren C. Barus[2]) angestellt, und zwar mit Hilfe der Methode des Dampfstrahles. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Studien sind im folgenden zusammengefasst:

Unter den Kondensationskernen gibt es grobe, staubähnliche, die sich durch Watte abfiltrieren lassen, und sehr kleine, die durch Wattefilter hindurchgehen und sich nach dem Absetzen mit dem Nebel sehr bald wieder bilden. Diese letztere Art von Kernen bezeichnet Barus als „kolloidale Luftmoleküle". Um die Nebelbildung an letztern zu veranlassen, muss die Expansion stets ein gewisses Mass, die „Nebelgrenze", überschreiten, die vom Apparat und vom Anfangszustand abhängt.

Durch schwache X- oder γ-Strahlen entstandene Kerne nehmen nach dem Aufhören der Strahlung nach einem bestimmten Gesetze $\frac{dN}{dt} = -0.002\,N^2$ ab.

Intensive Röntgenstrahlen erzeugen dauerhaftere Kerne, die nicht nach demselben Gesetze, sondern langsamer abnehmen. Ihre Wirksamkeit ist gleich der der gewöhnlichen staubförmigen Kerne. Wenn die intensive Röntgenbestrahlung aufhört, so zeigt sich eine sekundäre Bildung kleinerer Kerne unter Steigerung der Gesamtkernzahl, die auf eine Art Radioaktivität der zerfallenden Kerne oder der Gefässwände zurückzugehen scheint.

Sowohl die durch X- und γ-Strahlen hervorgerufenen Kerne, als auch die „kolloidalen Luftmoleküle" werden dauerhaft und auch bei geringerer Expansion wirksam, wenn man expandiert und den entstandenen Nebel gleich wieder durch Zuführen filtrierter Luft zum Verdampfen bringt.

---

[1]) Phil. Mag. [6] **3,** 305—310 (1902).

[2]) Zusammenfassender Bericht über seine Arbeiten bis 1905 siehe: Premier congrès international pour l'Etude de la Radiologie et d'Ionisation tenu à Liège, Sept. 1905, und Physik. Zeitschr. **5,** 718—726 (1905) (Autoreferat).

Ein Teil der kleinsten Nebelteilchen verdampft auch ohne Luftzufuhr gleich nach seiner Entstehung wieder zugunsten der grössern und bildet so ebenfalls dauerhafte Kerne für eine nächste Expansion.

Die neuesten Beobachtungen über die Kondensation von Wasserdampf unter den verschiedensten Bedingungen rühren von F. Richarz und seinen Schülern her. Von diesen veröffentlichte E. Barkow[1]) im Jahre 1906 eine Arbeit, in der er seine Resultate mitteilt, die er über die Entstehung von Nebeln bei Wasserdampf mit Hilfe der Entspannungsmethode gefunden hatte. Seine Untersuchungen unterscheiden sich von denen der genannten Forscher im wesentlichen dadurch, dass er bedeutend grössere Nebelgefässe anwandte. Auf diese Weise wurde es ihm ermöglicht, die sekundären Erscheinungen bei der Nebelbildung, nämlich einen sehr feinen, bläulichen Nebel, der nach dem Niederfallen des gewöhnlichen Nebels bestehen bleibt, genauer zu studieren, wozu sich die kleinen Gefässe der andern Beobachter nicht eigneten.

In seinen theoretischen Betrachtungen über die verschiedenen Formen des Nebels greift der Verfasser auf die von H. Kiessling zuerst gegebenen Definitionen des „homogenen" und „inhomogenen" Nebels zurück und erweitert die hierüber herrschenden Anschauungen. Danach ist ein homogener Nebel dadurch ausgezeichnet, dass alle Tropfen so weit von derselben Grösse sind, dass sie Beugungsringe geben, während bei den inhomogenen Nebeln infolge der verschiedenartigen Grösse der Tropfen die Beugungsbilder an Schärfe verlieren, bzw. ganz verschwinden. Das heisst also, ob ein Nebel homogen wird, hängt davon ab, ob die Kondensationskerne gleichartig und gleichmässig verteilt sind, so dass der Bereich, aus dem sie den Wasserdampf an sich reissen, gleich gross ist. Ist das nicht der Fall, so erhalten wir einen inhomogenen Nebel.

Eine Zwischenstufe bilden die sogenannten „irisierenden" Nebel. Diese sind solche inhomogene Nebel, die nur in kleinen Gebieten homogen sind und deshalb Färbungen, allerdings keine Beugungsringe, zeigen. Wenn man durch sie gegen eine entfernte Lichtquelle sieht, so tritt ein kurze Zeit andauernder, anhaltender Wechsel zwischen hauptsächlich roten und grünen Farbentönen auf; dabei sind die Nebel infolge der durch die Expansion hervorgerufenen Luftströmungen in stark wirbelnder Bewegung.

Im Jahre 1908 erschien dann eine Arbeit von E. Pringal[2]), die sich im wesentlichen mit dem Einfluss von Spuren nitroser Gase auf

[1]) Drud. Ann. **23**, 317—344 (1906); Dissertation Marburg 1906.

[2]) Drud. Ann. **26**, 727—750 (1908); Dissertation Marburg 1908.

die Kondensation von Wasserdampf beschäftigt. Die Resultate der angeführten Arbeiten zusammenfassend, stellt Pringal folgendes Schema auf:

Erzwungene Kondensation tritt ein in:	staubhaltigen Gasen	unterhalb der Ionengrenze
	staubfreien, ionisierten Gasen	von der Ionengrenze ab
	staub- und ionenfreien Gasen	erst bedeutend oberhalb der Ionengrenze
Freiwillige Kondensation tritt ein in:	Gasen, welche hygroskopische Substanzen enthalten	schon in ungesättigter oder eben gesättigter Atmosphäre

Hierbei ist unter „freiwilliger Kondensation" diejenige verstanden, die bereits ohne Übersättigung eintritt, während „erzwungene Kondensation" erst erfolgt, wenn auf irgend eine Weise eine Übersättigung hervorgerufen ist. „Ionengrenze" bedeutet diejenige adiabatische Dilatation, bei welcher die Kondensation an den Ionen einsetzt. In Luft ist dazu eine Druckerniedrigung von etwa 15 cm *Hg* erforderlich.

Allgemeiner Teil.

Die beschriebenen Arbeiten beschäftigen sich alle mit der Kondensation von Dämpfen in Zustandsgebieten, in denen sich Flüssigkeit als stabile Phase bildet. Auf Anregung des Herrn Geheimrat Tammann habe ich es nun unternommen, solche Fälle zu untersuchen, in denen sich durch die Kondensation aus dem Dampfe voraussichtlich Kristalle als stabile Phase bilden würden. Beim Studium dieser Erscheinungen habe ich nun mein Augenmerk hauptsächlich auf folgende Dinge gerichtet:

a) Zunächst interessierte mich die Frage, ob bei der Kondensation des Dampfes beim Überschreiten der Sublimationskurve zunächst Flüssigkeit als instabile Phase auftritt, oder sofort Kristalle als stabile Phase sich bilden.

b) Sodann habe ich diejenigen Minimaldepressionen bestimmt, die bei der Kondensation eines Dampfes in seinem Innern, ohne Einwirkung der umgebenden Gefässwände, nötig sind, damit eben noch Nebelbildung eintritt, und ihre Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Mit Hilfe der erhaltenen Werte für die Depressionen kann man die jeweilige Abkühlung, die der Dampf erfahren hatte, berechnen. Aus diesen Beobachtungen liess sich dann eine Kurve herleiten, welche angibt, bis zu welchen Zustandspunkten der Dampf eben noch realisierbar ist.

c) Schliesslich wurde die Kondensation eines Dampfes längs einer glatten Glaswand untersucht, um festzustellen, ob diese auf die Kondensation einen begünstigenden Einfluss ausüben würde oder nicht.

Zur Entscheidung der Fragen a und b wurde folgende Versuchsanordnung benutzt.

Versuchsanordnung.

In einem Messingzylinder von 10 cm Länge und 3 cm Durchmesser (siehe Fig. 1) befand sich auf einem Objektträger aufgeschmolzen der zu untersuchende Stoff. Derselbe war in geschmolzenem Zustande auf den Objektträger gebracht und kristallisierte erst auf diesem, so dass er eine möglichst grosse Oberfläche bekam, und ein Aufwirbeln von Substanzteilchen infolge von Druckänderungen unmöglich gemacht wurde.

Fig. 1.

Der Zylinder war an seinen Enden mit Spiegelglasscheiben luftdicht verschlossen und wagerecht in einem Wasserbade aufgehängt. Mittels einer Linse wurde von dem Lichte eines etwa 3 cm entfernt stehenden Auerbrenners, der mit einem vorn durchlochten Asbestzylinder umgeben war, ein möglichst intensiver Strahlenkegel so durch das Nebelgefäss hindurchgeleitet, dass das reelle Bild der Lichtquelle in die Mitte des Apparates fiel.

Um die Stelle des reellen Bildes betrachten zu können, wurde vor das Auge ein Schirm mit einem kleinen Loch gebracht, so dass der Beobachter von schräg oben herab auf die Stelle des reellen Bildes sah.

Es herrschte an dieser Stelle Dunkelheit, wenn nicht kleine Teilchen, z. B. Nebelteilchen, in den Strahlengang gerieten und so ein Aufhellen infolge von Reflexion oder Beugung der Lichtstrahlen verursachten. Es ist auf diese Weise möglich, auch noch das Entstehen von einigen wenigen Nebelteilchen zu beobachten.

Am Zylinder waren zwei Röhren angebracht. Die eine war verbunden mit einem Wattefilter und dieses weiterhin mit einem grossen Glasballon, der ein wenig konzentrierte Schwefelsäure zum Trocknen der Luft enthielt. Die andere Ansatzröhre stellte die Verbindung zu

einem Quecksilbermanometer und zu einem evakuierten Gefässe her. Dasselbe war durch einen Glashahn von dem Apparat abgeschlossen, durch dessen plötzliches Öffnen und Schliessen die Dilatation der Luft in dem Apparate bewirkt wurde.

Um die Sättigung der Luft mit dem Dampfe des zu untersuchenden Stoffes vollständig zu machen, wurden bei den verschiedenen Temperaturen zunächst einige kräftige Dilatationen ausgeführt und erst nach Verlauf von einiger Zeit der eigentliche Versuch begonnen. Unterblieben diese starken Dilatationen, so erhielt man keine konstanten Werte für die Minimaldepressionen. Zu Beginn des Versuchs stand nun die mit dem betreffenden Dampfe gesättigte Luft in dem Nebelgefäss unter Atmosphärendruck. Dann wurde durch plötzliches Umschlagen des Glashahns für einen Augenblick die Verbindung mit dem evakuierten Gefässe hergestellt und somit eine Dilatation des Luft-Dampfgemenges verursacht. Es wurde nun für verschiedene Badtemperaturen diejenige Depression aufgesucht, die notwendig war, damit eben noch Nebelbildung eintrat. Die jeweiligen Druckerniedrigungen wurden am Manometer abgelesen. Aus diesen Grössen liess sich dann die zugehörige Temperaturerniedrigung berechnen.

Fig. 2.

Der Verschluss des Nebelgefässes (Fig. 2) war folgendermassen konstruiert: an jedem Ende des Messingzylinders war ein starker Messingring von 1 cm Breite aufgelötet. Er hatte eine Dicke von ca. 8 mm, damit er beim Zuschrauben keine Deformation erlitt, und war mit drei Stutzen versehen, auf die Schraubenmuttern aufgedreht werden konnten. Auf diesen Messingring wurde ein Ring aus Klingerit gelegt, darauf eine planparallele Glasplatte, dann wieder ein Ring aus Klingerit und dann wieder ein Messingring von derselben Dimension wie der erste. Dann wurden auf die Stutzen die Schraubenmuttern aufgesetzt und so die Ringe fest aufeinander gepresst.

Berechnung der Temperaturerniedrigung bei adiabatischer Druckverminderung.

Wir bezeichnen den Gesamtdruck des Dampf-Luftgemenges zu Beginn des Versuchs, also bei der Badtemperatur t_1, mit P_1. Dieser setzt sich zusammen aus dem Partialdruck der Luft π_1 und dem des Dampfes p_1, d. h. für t_1 ist $P_1 = \pi_1 + p_1$.

Nach erfolgter Dilatation sei der Gesamtdruck auf P_2, die Temperatur auf t_2 gesunken.

P_2 wiederum setzt sich zusammen aus: π_2, dem Partialdruck der Luft bei der Temperatur t_2, und p_2, dem Partialdruck des Dampfes bei der Temperatur t_2, d. h. für t_2 ist $P_2 = \pi_2 + p_2$.

Da nun die in dem Gefäss eingeschlossene Luft und der an sich sehr verdünnte Dampf den Gasgesetzen gehorchen, so können wir auch auf das Gemenge beider dieselben Gesetze anwenden. Die Dilatation ist in unserm Falle ein adiabatischer Vorgang, da die Zeiten, in denen sich der Druck ändert, nur Bruchteile einer Sekunde sind, so dass bis in das Innere des Gases keine Wärme aus dem umgebenden Bade dringen kann.

Ist P_2 experimentell bestimmt, so können wir zur Berechnung von t_2 die aus der Thermodynamik bekannte Formel anwenden:

$$\log \frac{T_2}{T_1} = k . \log \frac{P_2}{P_1},$$

in der $k = \frac{c_p - c_v}{c_p}$ ist.

Der grossen Verdünnung des Dampfes wegen können wir k gleich dem entsprechenden Werte für Luft setzen, d. h.:

$$k = 0{\cdot}28841.$$

Haben wir nun t_2 gefunden, so bilden wir die Differenz:

$$t_1 - t_2,$$

die uns die zur Nebelbildung notwendige Abkühlung, bzw. Unterkühlung ausdrückt, und bestimmen ihre Abhängigkeit von der Badtemperatur.

Falls die Dampfdruckkurven der untersuchten Stoffe bekannt sind, lässt sich der zu t_1 gehörige Sättigungsdruck des Dampfes p_1 aus der Dampfspannungskurve entnehmen und mit Hilfe dieses Wertes der Partialdruck p_2 des übersättigten Dampfes im Augenblick der Kondensation nach der Proportion:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{berechnen.}$$

Tragen wir nun die Werte p_2 und t_2 in das p, t-Diagramm ein, so ergibt sich hieraus eine Kurve, die uns angibt, bis zu welchen Zustandspunkten der Dampf eben noch realisierbar ist.

Die untersuchten Stoffe.

Dem Zweck der Arbeit entsprechend, die Kondensation solcher Dämpfe zu untersuchen, die bei ihrer Kondensation Kristalle bilden würden, war es notwendig, solche Stoffe auszuwählen, die bei Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunktes einen genügend hohen Dampf-

druck besitzen, denn der Dampf muss eine gewisse Dichte haben, damit die Nebelbildung zu sehen ist. Allerdings braucht diese nicht gross zu sein; denn hat z. B. ein Stoff wie Jod bei 11° noch einen Dampfdruck von 0·09 mm, so ist die Kondensation des Dampfes zu Nebelteilchen noch sehr scharf zu beobachten.

Es wurden deshalb untersucht:

Stoffe	Schmelzpunkte
Nitrophenol	45°
Menthol	43°
Camphen	43·5°
Kampfer	177—178°
Borneol	203—204°
Isoborneol	213—214°
Benzophenon	48°
Jod	113°

Versuchsergebnisse.

Die Nebel, die bei der Kondensation der Dämpfe der genannten Stoffe entstanden, waren ihrer Beschaffenheit nach inhomogen — d. h. die einzelnen Nebelteilchen waren von verschiedener Grösse — und ihrem Aussehen nach „irisierende"[1]) Nebel. Denn bei stärkern Depressionen sah man in dem Nebelgefäss stark aufwirbelnde Nebel, die beim Durchkreuzen der Lichtstrahlen abwechselnd hauptsächlich rote und grüne Farbenerscheinungen hervorriefen. Je geringer die Depressionen waren, desto weniger Nebelteilchen wurden gebildet, und desto mehr verblassten die Farben, bis schliesslich bei ganz kleinen Depressionen, bei denen nur einzelne wenige Nebelteilchen entstanden, gar keine Farbenerscheinungen mehr auftraten.

Die Frage, ob die Dämpfe der untersuchten Stoffe bei adiabatischer Druckerniedrigung sofort zu Kristallen oder zunächst zu Flüssigkeitströpfchen kondensiert wurden, konnte entschieden werden für Benzophenon und *o*-Nitrophenol, Stoffe, deren Schmelze sich leicht unterkühlen lässt.

Der Apparat wurde mit Benzophenon beschickt und auf 68° erwärmt. Dann wurde die Temperatur des Bades schnell um ca. 30° erniedrigt; nun wurden schnell mehrere starke Dilatationen ausgeführt, um zu prüfen, ob der sich kondensierende Dampf die unterkühlte Benzophenonschmelze impfen würde. Dieses trat jedoch nicht ein, selbst nicht bei einer Badtemperatur von 3°. Erst nachdem der Apparat ca.

[1]) Siehe Barkow, Diss. Marb. 1906.

20 Min. bei Zimmertemperatur gestanden hatte, begann die Kristallisation der Schmelze.

Ein ähnliches Resultat zeigten die zur Prüfung derselben Frage angestellten Versuche mit *o*-Nitrophenol, das durch Überdestillieren mit Wasserdampf gereinigt worden war und einen Schmelzpunkt von ca. 45° hatte. Die Schmelze dieses Stoffes vertrug in meinem Apparat folgende Unterkühlungen unter den Schmelzpunkt:

Unterkühlung	Zeit
1—2°	mehrere Stunden lang,
4—5°	etwa 10 Minuten,
10°	„ 2—3 „
32°	„ 1/2 Minute

Der Apparat wurde mit *o*-Nitrophenol beschickt und auf 52° erwärmt, so dass alles Nitrophenol geschmolzen war, und dann bald auf 44·5°, also nicht ganz 1° unterhalb des Schmelzpunktes, abgekühlt. Sodann wurde 1 Stunde lang, während der die Badtemperatur konstant gehalten wurde, jede Minute eine kräftige Dilatation ausgeführt. Es wurde aber während der ganzen Zeit keine Kristallisation der Schmelze beobachtet. Der Apparat wurde nun in demselben Zustand stehengelassen, und die Temperatur weiterhin konstant gehalten. Aber auch nach weitern $2^1/_2$ Stunden war noch keine Kristallisation in der Schmelze zu bemerken.

Den gleichen Verlauf nahm ein Versuch, bei dem die Schmelze auf 42·5°, also $2^1/_2{}^0$ unter den Schmelzpunkt, unterkühlt worden war.

In derselben Weise wurden nun in dem oben angegebenen Unterkühlungsintervall noch 9 weitere Versuche angestellt. Je tiefer man die Schmelze unterkühlte, desto schneller begann sie zwar zu kristallisieren, jedoch konnte bei allen Versuchen festgestellt werden, dass der infolge der adiabatischen Expansionen kondensierte Nitrophenoldampf die Schmelze nicht geimpft hatte, denn wenn Kristallisation der Schmelze eintrat, so begann sie unabhängig von der Kondensation des Dampfes.

Die Ergebnisse dieser Versuche mit Benzophenon und Nitrophenol sind also dahin zu deuten, dass der Dampf dieser Stoffe bei adiabatischer Druckverminderung sich nicht zu Kristallen, sondern zu Flüssigkeitströpfchen kondensiert. Denn hätten sich bei der Kondensation des Dampfes Kristalle gebildet, so hätten sie in der Schmelze Kristallkerne erzeugen, und so die Kristallisation der Schmelze verursachen müssen, da die Kristallisationsgeschwindigkeit dieser Stoffe bei den angegebenen Temperaturen eine erhebliche ist.

Ähnliche Versuche, wie mit Benzophenon und *o*-Nitrophenol, wur-

den mit unterkühltem Wasser angestellt. Zu diesem Zweck wurde der Messingapparat durch einen ebensolchen aus Glas ersetzt, damit die Vorgänge, die sich in seinem Innern abspielten, von allen Seiten leicht beobachtet werden konnten. Aus demselben Grunde wurde auch an die Stelle des kupfernen Wasserbades eine Glaswanne gesetzt. Die bisher angewandte Beleuchtung durch den von einer Linse erzeugten Strahlenkegel eines Auerlichtes fiel weg, und statt dessen wurde der Flüssigkeitsspiegel in dem Apparat durch eine unmittelbar hinter das Bad gestellte elektrische Glühlampe erleuchtet. Der Apparat wurde beschickt mit 30 ccm destillierten Wassers. Die zur Unterkühlung dieser Wassermenge notwendige Kältemischung musste vollständig klar sein, damit sie der Beobachtung des Nebelapparats keine Schwierigkeiten in den Weg legte. Sie wurde in der Weise hergestellt, dass eine sorgfältig filtrierte, gesättigte Kochsalzlösung so lange mit reinen Eisstückchen, die durch Ausfrieren von destilliertem Wasser erhalten waren, versetzt wurde, bis die gewünschte Temperatur erreicht war. Es wurden nun bei den Temperaturen von -1^0 bis -4^0, bis zu denen sich das Wasser in meinem Apparat leicht unterkühlen liess, eine Reihe starker Dilatationen ausgeführt. Es zeigte sich zunächst, dass bei Dilatationen über 300 mm die Flüssigkeit augenblicklich an der Oberfläche schneeartig erstarrte, und nun wuchsen diese vielen kleinen Kristalle in Form feiner paralleler Nadeln nach unten in die Flüssigkeit hinein, bis schliesslich das ganze Wasser kristallisiert war. Bei dieser Erscheinung handelte es sich aber, wie wir gleich sehen werden, nicht um eine Impfung des unterkühlten Wassers durch eine Kondensation des Dampfes zu Kristallen, sondern durch die ziemlich schnell aufeinander folgenden Dilatationen war eine stärkere Verdampfung und somit auch eine noch tiefere Unterkühlung des Wassers an seiner Oberfläche verursacht worden, und deshalb hatte gerade an der Oberfläche die Kristallisation begonnen. Es war also bei diesen Versuchen die Grenze zwischen Schnee- und Tropfenbildung bei der Kondensation des Dampfes noch nicht erreicht worden. Um nun dieser Grenze eventuell näher zu kommen, wurde die Versuchsordnung folgendermassen abgeändert (Fig. 3). An Stelle des evakuierten Gefässes wurde an den Nebelapparat ein Wattefilter und daran mittels eines Gummischlauches ein mit einem Hahn verschliessbares Glasrohr *a* von $1^1/_4$ m Länge und 2 cm Durchmesser angeschlossen, welches in ein mit Quecksilber gefülltes Eisenrohr *b* von 1 m Länge und $4^1/_2$ cm Weite eintauchte. Bei Beginn des Versuches herrschte in dem Apparat Atmosphärendruck. Dann wurde das Glasrohr langsam in das Quecksilber eingetaucht und so im Nebelgefässe ein

am Manometer abzulesender Überdruck über den Atmosphärendruck hergestellt. Die zweite Ansatzröhre des Nebelgefässes stand jetzt nicht mehr mit dem Wattefilter in Verbindung, sondern wurde nur durch einen Hahn abgeschlossen. Wenn nun der Überdruck im Apparat erzeugt war, so wurde durch plötzliches Öffnen dieses Hahns der Druck im Nebelgefässe adiabatisch auf den Atmosphärendruck vermindert. Diese Anordnung wurde deshalb getroffen, weil man mit ihrer Hilfe die Depressionen gleichmässiger zu höhern Werten steigern konnte, als dies vorher der Fall war. Zwischen den verschiedenen Expansionen wurde eine gewisse Zeit gewartet, bis das unterkühlte Wasser wieder die Ausgangstemperatur erreicht hatte. Infolgedessen wurde verhindert, dass sich die abkühlende Wirkung der einzelnen Dilatationen summierte. Das Resultat dieser Versuche war nun, dass in dem untersuchten Temperaturintervall von -1^0 bis -4^0 durch keine Depression, selbst nicht durch die für meinen Apparat grösstmögliche Depression von 405 mm, eine spontane Kristallisation des unterkühlten Wassers verursacht wurde.

Fig. 3.

Aus diesen Versuchen ersehen wir, dass der Wasserdampf innerhalb des untersuchten Temperatur- und Druckintervalls nur zu Tröpfchen kondensiert wird, und dass die Grenze für die Schneebildung erst bei höhern Depressionen, als 400 mm, erreicht werden kann.

Gelegentlich dieser Versuche am unterkühlten Wasser wurde noch folgende Beobachtung gemacht, die sich auf die Frage, ob es möglich ist, eine unterkühlte Schmelze durch Erschütterung zur Kristallisation zu veranlassen, bezieht. Die Ansicht, dass eine blosse Erschütterung einer unterkühlten Flüssigkeit schon eine Kristallisation hervorrufen kann, wurde zuerst von Fahrenheit[1]) ausgesprochen. Dagegen vertritt Tammann die Ansicht, dass die Erschütterung selbst nicht die Ursache zur Kristallisation ist, sondern dass dieselbe darauf zurückführen ist, dass sich oberhalb der Flüssigkeit an den Wänden des Gefässes Reif gebildet hat, der bei Erschütterung mit der Flüssigkeit in Berührung kommt und so dieselbe impft. Aus den Versuchen, die ich zur Prüfung

[1]) Ostwald, Lehrb. II, 2.

dieser Frage angestellt habe, geht nun hervor, dass der **Tammannschen** Auffassung der Vorzug zu geben ist. Wurde nämlich der Apparat, in dem sich das unterkühlte Wasser befand, geschüttelt, so trat sofort Kristallisation ein, aber sie begann nicht im Innern der Flüssigkeit, sondern ging stets von den Wänden des umgebenden Gefässes aus. Noch schärfer war dies zu erkennen, wenn man den Apparat nicht schüttelte, sondern langsam nach vorn neigte, so dass jetzt ein grösserer Teil der den Apparat vorn abschliessenden Glasplatte von der Flüssigkeit benetzt wurde. Das Wasser begann sofort am obern Rande von der Scheibe aus zu kristallisieren. Infolgedessen haben wir uns diese Erscheinung folgendermassen vorzustellen:

Wird der Apparat, in dem sich die zu unterkühlende Wassermenge befindet, in eine Kältemischung gebracht, so kühlt sich naturgemäss der Apparat schneller ab, als die in seinem Innern befindliche Flüssigkeit. Der Apparat hat also in den Teilen, wo er nicht unmittelbar mit der Flüssigkeit in Berührung ist, eine tiefere Temperatur als die Flüssigkeit. In diesem Teil des Apparates ist also die Möglichkeit dafür vorhanden, dass sich hier der Dampf zu Reif kondensiert. Dagegen wird dies nicht eintreten an dem Teil der Gefässwandungen, die mit der Flüssigkeit in Berührung stehen. Ebenso wird sich unmittelbar über der Flüssigkeit an der Gefässwand entlang eine wenn auch sehr schmale Zone befinden, in der sich kein Reif bilden kann, da hier erst ein allmählicherer Übergang von der Temperatur der Flüssigkeit zu derjenigen des Bades stattfindet. Es ist also einleuchtend, dass die Flüssigkeit von dem Augenblick an, wo sie durch Bewegen des Apparates mit dem über ihr an der Wand des Gefässes befindlichen Reif in Berührung kommt, zur Kristallisation veranlasst wird, und dass nicht die Erschütterung selbst eine Kristallisation der Schmelze hervorruft.

Bei denjenigen Stoffen, deren Schmelze sich nicht oder nur sehr wenig unterkühlen lässt, nämlich Kampfer, Borneol, Isoborneol, konnte man zur Prüfung der Frage, ob bei der Kondensation ihrer Dämpfe Flüssigkeitströpfchen oder Kristalle entstehen würden, nur nach dem Augenschein urteilen. Man konnte bei der Kondensation der Dämpfe dieser Stoffe sehr deutlich sehen, dass die entstehenden Nebelteilchen beim Durchkreuzen der Lichtstrahlen keine Beugungsringe lieferten, wie dies bei Flüssigkeitströpfchen geschieht, sondern man sah, dass sie von kleinen ebenen Kristallflächen begrenzt waren, die das Licht wie spiegelnde Flächen reflektierten. Infolgedessen zeigten die ganzen Nebel ein ähnliches Glitzern, wie es etwa der Schnee im Sonnenlichte erzeugt. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich also, dass der Dampf der

untersuchten Kampferarten bei adiabatischer Expansion sofort Kristalle abscheidet, und dieses Resultat werden wir weiter unten bei den Versuchen über die Kondensation der Kampferdämpfe an einer glatten Glaswand noch in anderer Weise bestätigt sehen. Es ist also möglich, dass ein Stoff aus dem dampfförmigen Zustande direkt in den kristallisierten Zustand, also ohne zunächst instabile Zustände zu durchlaufen, übergeht. Somit würde dieses Resultat nicht für die allgemeine Gültigkeit der Ostwaldschen Stufenregel sprechen, derzufolge bei allen Vorgängen nicht gleich der beständigste Zustand erreicht wird, sondern der nächstliegende oder der unter den möglichen Umständen wenigst beständige[1]).

Aus den Beobachtungen über die Kondensation der Dämpfe von *o*-Nitrophenol, Benzophenon, Kampfer, Borneol und Isoborneol kann man den Schluss ziehen, dass der Dampf derjenigen Stoffe, deren Schmelze sich tief unterkühlen lässt, bei adiabatischer Expansion Flüssigkeitströpfchen liefert, während der Dampf derjenigen Stoffe, deren Schmelze sich nicht oder nur sehr wenig unterkühlen lässt, sofort Kristalle abscheidet. Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse beim Jod, dessen Dampf sich, wie wir weiter unten sehen werden, bei kleinen Dilatationen zu unsichtbaren Teilchen verdichtet, von denen unbekannt blieb, ob sie aus Tröpfchen oder sehr feinen Kristallen bestehen; erst bei erheblich grössern Expansionen kondensierte sich der Joddampf zu sichtbaren Kristallen.

Wenden wir uns nun zu den spez. Resultaten, die sich beim Studium der Nebelbildung ergaben, so zeigt sich zunächst, dass die untersuchten Stoffe in zwei Gruppen zerfallen. Bei denjenigen Stoffen, deren Schmelze sich unterkühlen lässt, nehmen die zur Nebelbildung erforderlichen Minimaldepressionen mit steigender Badtemperatur ab, während sie bei den andern Stoffen, deren Schmelze sich nicht unterkühlen lässt, mit steigender Badtemperatur zunehmen:

Abnehmende Depressionen bei:	Zunehmende Depressionen bei:
Nitrophenol	Kampfer
Camphen	Borneol
Menthol	Isoborneol
Wasser[2])	Jod

In den nun folgenden Tabellen für die verschiedenen Stoffe bedeutet:

---

[1]) Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie. S. 218.

[2]) Für Wasser sind die Depressionen von R. v. Helmholtz bestimmt: Wied. Ann. 27 (1886).

t_1 = die Badtemperatur in Celsiusgraden,
T_1 = die absolute Badtemperatur,
T_2 = die berechnete absolute Temperatur des Luft—Dampfgemisches nach erfolgter Druckerniedrigung,
t_2 = die berechnete Temperatur in Celsiusgraden,
P_1 = den Gesamtdruck des Luft—Dampfgemisches vor der Dilatation (Atmosphärendruck),
P_2 = den Gesamtdruck nach der Dilatation,
$P_1 - P_2$ = die am Manometer abgelesenen Minimaldepressionen,
$t_1 - t_2$ = die Abkühlung, die das Dampf—Luftgemisch jeweils erfahren hat.

Nitrophenol (Schmelzpunkt 45°).

t_1	T_1	$P_1 - P_2$	P_1	P_2	T_2	t_2	$t_1 - t_2$
15	288	83	747	664	278·4	5·4	9·6
23·5	296·5	62	747	685	289·2	16·2	7·3
40	313	28	747	719	309·5	36·5	3·5
50	323	20	747	727	320·5	47·5	2·5
80	353	15	747	732	351·0	78·0	2·0
97	370	14	747	733	368·0	95·0	2·0

Camphen (Schmelzpunkt 43·5°).

t_1	T_1	$P_1 - P_2$	P_1	P_2	T_2	t_2	$t_1 - t_2$
16	289	41	749	708	284·3	11·3	4·7
50	323	18	745	727	320·0	47·7	2·3
70	343	14	745	731	341·1	68·1	1·9

Menthol (Schmelzpunkt 43°).

t_1	T_1	$P_1 - P_2$	P_1	P_2	T_2	t_2	$t_1 - t_2$
20	293	64	751	687	285·6	12·6	7·4
40	313	22	751	729	310·3	37·3	2·7
60	333	13	745	732	331·3	58·3	1·7
80	353	10	751	741	351·65	78·65	1·35

Borneol (Schmelzpunkt 203—204°).

t_1	T_1	$P_1 - P_2$	P_1	P_2	T_2	t_2	$t_1 - t_2$
14·5	287·5	18	733	715	285·4	12·4	2·1
35	308·0	50	733	683	301·85	28·85	6·15
68	341·0	96	736	640	327·6	54·6	13·4
98·5	371·5	136	736	600	350·35	77·35	21·15

Isoborneol (Schmelzpunkt 213—214°).

t_1	T_1	$P_1 - P_2$	P_1	P_2	T_2	t_2	$t_1 - t_2$
11	284	11	748	737	282·8	9·8	1·2
31	304	29	748	719	300·6	27·6	3·4
50	323	44	750	706	317·5	44·5	5·5
73	346	61	750	689	337·7	64·7	8·3
96·5	369·5	78	750	672	358·0	85·0	11·5

Kampfer (Schmelzpunkt 177—178°).

t_1	T_1	$P_1 - P_2$	P_1	P_2	p_1	p_2	T_2	t_2	$t_1 - t_2$
16·3	289·3	20	746	726	—	—	287·0	14·0	2·3
60·0	333·0	66	744	678	5·1	4·65	324·2	51·2	8·8
70·0	343·0	76	744	668	7·0	6·29	332·5	59·5	10·5
84·0	357·0	90	751	661	12·1	10·65	344·0	71·0	13·0
97·8	370·8	104	751	647	21·0	18·09	355·2	82·2	15·6

In dieser Tabelle finden sich noch zwei neue Rubriken, für p_1 und p_2; p_1 ist der aus der von Stelzner[1]) ermittelten Dampfdruckkurve entnommene Druck des gesättigten Dampfes, während p_2 der berechnete Druck des unterkühlten Dampfes ist. Tragen wir nun die erhaltenen Werte für p_2 und t_2 in das p, t-Diagramm (vgl. Fig. 4) ein, so erhalten wir unterhalb der Sublimationskurve AB eine zweite Kurve CD. Diese ist aber keine Gleichgewichtskurve wie AB, sondern eine Realisierungskurve, d. h. sie verbindet diejenigen Zustandspunkte, bis zu denen der Dampf eben noch realisierbar ist. Ist z. B. zu Beginn des Versuches ein Anfangszustand p_1, t_1 des Dampfes durch den Punkt B ausgedrückt, so gelangen wir bei adiabatischer Expansion auf einer schrägliegenden Kurve, einer Adiabate, wie sie etwa die gestrichelte Kurve darstellt, nach D. In dem Augenblick, wo wir den Punkt D, der durch p_2 und t_2 charakterisiert ist, erreichen, kondensiert sich der Dampf zu Kristallen. Die Kurven AB und CD begrenzen also ein Zustandsfeld, in dem der Dampf im metastabilen Zustande existieren kann.

Fig. 4.

Aus Fig. 4 ersieht man, dass sich die Kurven AB und CD mit wachsendem Druck und steigender Temperatur voneinander entfernen. Noch anschaulicher wird diese Tatsache, wenn wir für die verschiedenen Temperaturen die Abnahme von p und t berechnen und zu folgenden Tabellen zusammenstellen:

t_1	$t_1 - t_2$
16·3	2·3
60·0	8·8
70·0	10·5
84·0	13·0
97·8	15·6

t_1	$p_1 - p_2$
16·3	—
60·0	0·45
70·0	0·71
84·0	1·45
97·8	2·91

[1]) Dissertation Erlangen 1901/02.

Wir sehen aus diesen Tabellen, dass die zur Kondensation des Dampfes zu Kristallen notwendigen Druck- und Temperaturerniedrigungen mit steigender Badtemperatur zunehmen, d. h. die beiden Kurven müssen sich voneinander entfernen. Je dichter also der Dampf wird, desto tiefer lässt er sich unterkühlen.

Über die Richtung der Adiabaten erhalten wir Aufschluss, wenn wir aus obigen Tabellen den Differenzenquotienten $\frac{\Delta t}{\Delta p} = \frac{t_1 - t_2}{p_1 - p_2}$ berechnen. Dieser gibt an, in welcher Weise sich die Richtung der Verbindungslinie BD mit der Temperatur ändert:

t_1	$\frac{\Delta t}{\Delta p}$
60·0	19·56
70·0	14·79
84·0	8·96
97·8	5·36

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die Adiabate mit steigender Temperatur eine immer flachere Lage einnimmt, wie dies auch aus der Gleichung der Adiabaten durch folgende Rechnung bestätigt wird: Ist:

$$\frac{c_p'}{c_v} = \gamma; \quad \frac{c_p' - c_v}{c_p} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} = k,$$

so lautet die Gleichung für die Adiabate:

$$T^{\gamma} . p^{1-\gamma} = \text{konst.}$$

Differentiiert:

$$T^{\gamma} . (1 - \gamma) . p^{-\gamma} . dp + p^{1-\gamma} . \gamma . T^{\gamma - 1} . dT = 0,$$

$$\underline{\frac{dT}{dp}} = - \frac{T^{\gamma} . (1 - \gamma) . p^{-\gamma}}{T^{\gamma-1} . \gamma . p^{1-\gamma}} = \underline{k \cdot \frac{T}{p}}.$$

T wächst nach der Dampfspannungskurve langsamer als p, also muss $\frac{dT}{dp}$ mit steigendem T und p abnehmen.

Jod (Schmelzpunkt 113°).

Die Vorgänge, die sich bei der Kondensation des Joddampfes abspielten, waren komplizierter als bei den andern untersuchten Stoffen. Bei Temperaturen über 45° sah man in dem Nebelgefässe violette Dämpfe, deren Farbe mit steigender Temperatur immer stärker hervortrat. Unterhalb 45° konnte man keine Färbung des Dampfes wahrnehmen. Es wurden nun zunächst, wie auch bei den andern Stoffen, diejenigen Minimaldepressionen bestimmt, die zur Kondensation des Dampfes zu Kristallen notwendig waren. Aber ausserdem wurde noch

die Beobachtung gemacht, dass schon bei viel geringern Depressionen der Joddampf verändert wurde, und zwar in der Weise, dass er für den Moment der Druckerniedrigung entfärbt wurde. Es konnten auch für die verschiedenen Temperaturen die Minimaldepressionen bestimmt werden, welche nötig waren, damit die momentane Entfärbung des Joddampfes eintrat. Infolgedessen erhalten wir beim Jod für die verschiedenen Badtemperaturen zwei Reihen von Minimaldepressionen, eine für die Entfärbung des Joddampfes und eine für die Bildung von Kristallen aus dem Dampf:

t_1	Depressionen für die Entfärbung	Depressionen für die Kristalle
11°	—	145
15·7°	—	162
30°	—	193
50°	82	221
74°	60	250
99·5°	55	280

Aus diesen Beobachtungen ging nun nicht hervor, ob es sich bei der Entfärbung des Dampfes auch um eine Kondensation, vielleicht in anderer Form handelt, oder ob dadurch irgend eine andere Veränderung des Joddampfes angezeigt wird.

Die Auffassung, dass es sich bei der Entfärbung des Joddampfes um eine Kondensation handelt, wurde durch eine spektroskopische Betrachtung des Dampfes im Augenblick der Entfärbung gestützt.

Vor das Nebelgefäss wurde ein Bunsensches Spektroskop gebracht. Als Lichtquelle diente ein unmittelbar hinter dem Nebelapparat aufgestellter Auerbrenner. Durch ein kleines Prisma, das am Spalt des Spektroskops angebracht war, konnte in das Fernrohr das Spektrum eines zweiten Auerbrenners zum Vergleich hineingeworfen werden. Beim Erhitzen des Nebelgefässes erhielt man ein Absorptionsspektrum, dessen Banden bei adiabatischer Dilatation des Joddampfes aufhellten, und zwar um so deutlicher, je stärker die jeweilige Depression war. Irgend eine Abnormität wurde nicht beobachtet. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Dichte des Dampfes infolge von Kondensation momentan geringer geworden war, und dadurch ein Aufhellen der Absorptionsstreifen verursacht wurde.

Wenn wir nun der Ansicht sind, dass durch das momentane Verschwinden der Farbe des Joddampfes bei kleinern Depressionen eine Kondensation des Dampfes indiziert wird, so müssen wir annehmen, dass der Dampf sich in diesem Falle zu sehr kleinen Teilchen kondensiert, so dass sich die entstehenden Nebelteilchen der direkten Be-

obachtung entziehen. Nun ersehen wir aber noch aus obiger Tabelle, dass die zur Entfärbung des Joddampfes notwendigen Minimaldepressionen mit steigender Badtemperatur abnehmen, während die zur Kristallisation notwendigen Minimaldepressionen mit steigender Temperatur zunehmen. Erinnern wir uns der obigen, nach diesem Gesichtspunkte durchgeführten Einteilung der untersuchten Stoffe, so könnte man hieraus schliessen, dass sich der Joddampf bei geringen Depressionen zu Flüssigkeitströpfchen kondensiert, was durch die Entfärbung des Dampfes angezeigt wird, während bei starken Dilatationen aus dem Dampf Kristalle abgeschieden werden.

Gegen diese Annahme, dass die Entfärbung eine Kondensation zu feinen Tröpfchen anzeigt, spricht aber, dass sich nicht, wie beim Nitrophenol, Menthol usw. eine Grenze für die Bildung sichtbarer Tröpfchen finden lässt. Man könnte deshalb auch annehmen, dass durch die Entfärbung des Dampfes eine Kondensation zu sehr feinen, noch nicht sichtbaren Kristallen indiziert wird, die erst bei noch stärkerer Unterkühlung zu sichtbaren Kristallen auswachsen.

Aus den durch den Versuch bestimmten Minimaldepressionen für die Kristallbildung und die Kondensation zu unsichtbaren Teilchen wurde nun, wie bei den andern Stoffen, die jeweilige Unterkühlung, die der Dampf erfahren hatte, und sein Partialdruck nach erfolgter Expansion berechnet, und die so erhaltenen Daten wurden zu folgenden Tabellen zusammengestellt:

Für die Kondensation zu unsichtbaren Teilchen ergibt sich:

t_1	T_1	$P_1 - P_2$	P_1	P_2	p_1	p_2	T_2	t_2	$t_1 - t_2$
50°	323	82	757	675	2·35	2·1	312	39·5	10·5
74	347	60	739	679	10·8	9·9	338·6	65·6	8·4
99·5	372·5	55	739	684	45·0	41·7	364·3	91·3	8·2

Für die Bildung von Kristallen aus dem Dampfe ergibt sich:

t_1	T_1	$P_1 - P_2$	P_1	P_2	p_1	p_2	T_2	t_2	$t_1 - t_2$
11°	284	145	740	595	0·09	0·07	266·7	— 6·3	17·3
15·7	288·7	162	754	592	0·17	0·18	269·2	— 3·8	19·5
30	303	193	760	567	0·6	0·45	278·5	+ 5·5	24·5
50	323	221	757	536	2·35	1·66	292·4	19·4	30·6
74	347	250	739	489	10·8	7·2	308·1	35·1	38·9
99·5	372·5	280	739	459	45·0	27·8	324·7	51·7	47·8

Die Werte für die Drucke des gesättigten Joddampfes sind den Beobachtnngen von Niederschulte[1]) entnommen, und mit ihrer Hilfe

[1]) Diss. Erlangen 1903.

wurden in obigen 2 Tabellen die Werte für p_2, den Partialdruck des Joddampfes nach erfolgter Expansion, berechnet. Werden nun für die Kondensation zu unsichtbaren Teilchen und für die Kristallisation aus dem Dampf die jeweils zugeordneten Werte für p_2 und t_2, nämlich $[p_2, t_2]_T$ und $[p_2, t_2]_K$, in das p, t-Diagramm eingetragen (Fig. 5), so erhält man unterhalb der Sublimationskurve AB noch zwei weitere Kurven CD und EF. Die Kurve EF enthält diejenigen Drucke und Temperaturen, bei denen die Entfärbung des Joddampfes, also die Kondensation zu unsichtbaren Teilchen, eintritt, während die Kurve CD diejenigen Zustandspunkte miteinander verbindet, bei denen die Abscheidung von sichtbaren Kristallen aus dem Dampf beginnt.

Fig. 5.

Die Kurve EF bedeutet also eine Zwischenstufe in der Kondensation des Joddampfes, bei der nur eine teilweise, sehr feine Kondensation des Dampfes stattfindet, bei der aber keine sichtbaren Nebelteilchen ausgeschieden werden, und die nur durch das momentane Abblassen der Farbe des Dampfes angezeigt wird. Auch aus den Untersuchungen über die Kondensation des Joddampfes an glatter Glaswand, die wir im nächsten Abschnitt behandeln werden, folgt aus thermischen Daten das Vorhandensein einer Zwischenstufe bei der Kondensation des Dampfes zu sichtbaren Teilchen; und erst nach Durchlaufen dieser Zwischenstufe beginnt die Ausscheidung sichtbarer Kristalle.

Im ganzen genommen haben wir uns also die Kondensation des Joddampfes bei adiabatischer Expansion folgendermassen vorzustellen, Hat der Dampf beispielsweise im Punkte B, zu Beginn des Versuches. den Druck p_1, bei der Temperatur t_1, so ändert sich bei adiabatischer Expansion sein Zustand längs einer Adiabate, die durch die Punkte F und D geht (in der Figur durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben). Wenn der Punkt F, der durch $[p_2, t_2]_T$ bestimmt wird, erreicht ist, be-

ginnt eine sehr feine Ausscheidung von unsichtbaren Teilchen. Bei weiterer Unterkühlung nimmt diese Ausscheidung von sehr feinen Teilchen zu, und diese wachsen zu grössern Teilchen, bis schliesslich im Punkte D, der durch $[p_2, t_2]_K$ charakterisiert ist, bei einer bestimmten maximalen Unterkühlung, die Teilchen zu sichtbaren Kristallen ausgewachsen sind. Unterhalb der Kurve CD ist der Dampf nicht mehr realisierbar. Auch in diesem Falle zeigt die Figur, dass die Sublimationskurve und die Kurve CD sich mit steigender Temperatur voneinander entfernen, was auch durch folgende Tabellen, in denen die zur Ausscheidung sichtbarer Kristalle notwendige Abnahme von p und t in Abhängigkeit von der Badtemperatur angegeben ist, bestätigt wird.

t_1	$t_1 - t_2$
11.0°	17.3
15.7	19.5
30.0	24.5
50.0	30.6
74.0	38.9
99.5	47.8

t_1	$p_1 - p_2$
11.0°	0.02
15.7	0.04
30.0	0.15
50.0	0.69
74.0	3.6
99.5	17.2

Die Änderung der Richtung der Adiabate wird wiederum bestimmt durch den Differenzenquotienten $\frac{\Delta t}{\Delta p} = \frac{t_1 - t_2}{p_1 - p_2}$:

a) für die Ausscheidung unsichtbarer Teilchen:

t_1	$\frac{\Delta t}{\Delta p}$
11.0°	—
15.7	—
30.0	—
50.0	42.0
74.0	9.33
99.5	2.48

b) für die Ausscheidung sichtbarer Kristalle:

t_1	$\frac{\Delta t}{\Delta p}$
11.0°	865.0
15.7	487.5
30.0	163.3
50.0	44.35
74.0	10.81
99.5	2.78

Aus beiden Tabellen geht wiederum hervor, dass die Richtung der Adiabate mit steigender Temperatur immer flacher wird.

Versuche über den Einfluss einer glatten Glaswand auf die Kondensation von Dämpfen.

In dem bisher Mitgeteilten wurde die durch adiabatische Expansionen im Innern eines Dampfraumes hervorgerufene Kondensation einer gewissen, in dem Raum eingeschlossenen, ruhenden Menge eines gesättigten Dampfes behandelt. Bei diesen Versuchen ging die Kondensation frei im Innern des Dampfraumes vor sich. Ein Einfluss der Metallwände

des Nebelgefässes oder der den Apparat abschliessenden Glasplatten auf die Kondensation des Dampfes wurde nicht beobachtet, denn die Metallwände und die Glasfenster waren nach der Kondensation frei von Kristallen. Im Anschluss hieran sollte nun die Frage untersucht werden, ob bei anderer Versuchsanordnung, bei der der gesättigte Dampf durch ein Glasrohr streicht, in dem ein langsames Temperaturgefälle hergestellt ist, ein Einfluss der Glaswände auf die Kondensation festgestellt werden kann.

Versuchsanordnung. (Fig. 6.)

Der zu untersuchende Stoff (*a*) befand sich in feingepulvertem Zustande in einer Säule von durchschnittlich 10 cm Höhe, im obern Teil des senkrecht aufgestellten Glasrohres (*b*) von 90 cm Länge und ca. $1\frac{1}{2}$ cm Durchmesser. Am untern Ende wurde der Stoff durch einen 1 cm breiten Pfropfen von Glaswolle (*c*) gehalten und nach oben durch einen 6—8 cm langen Pfropfen, ebenfalls von Glaswolle (*d*) abgeschlossen, damit so ein besseres Vorwärmen des Luftstromes bewerkstelligt wurde. Das Versuchsrohr (*b*) war umgeben mit einer $6\frac{1}{2}$ cm weiten Glasröhre (*e*), die, mit Wasser gefüllt, als Wasserbad für das Versuchsrohr diente. Als Heizapparat wurde eine etwa 30 cm lange Spirale aus Bleirohr (*f*) verwandt, die am oberen Ende des Wasserbades in dem Raum zwischen Versuchsrohr und äusserem Rohr frei schwebend eintauchte. Durch die Spirale wurde Wasserdampf geleitet. Auf diese Weise wurde das Wasserbad von oben nach unten erwärmt, so dass ein flach abfallendes Temperaturgefälle entstand; d. h. wir erhielten in dem Apparat vom obern

Fig. 6.

bis zum untern Ende herab einen allmählichen Abfall der Temperatur von anfänglich ca. 100° bis herab zur Zimmertemperatur. Nur an der Stelle, an der die Bleispirale ihren tiefsten Punkt erreichte, fiel die Temperatur plötzlich ab. Um auch an dieser Stelle einen allmählichern Übergang von höhern zu niedrigern Temperaturen herbeizuführen, wurden die beiden letzten Windungen der Spirale mit einem Gummischlauch überzogen. Durch geeignetes Formen der Spirale wurde versucht, ein möglichst allmähliches Temperaturgefälle zu bekommen. Allerdings war das erzielte Gefälle immer noch verhältnismässig steil, denn an den steilsten Stellen des Gefälles fiel die Temperatur durchschnittlich pro 1 mm um 1°. Da jedoch die Längen am Versuchsrohr mit Hilfe eines Kathetometers auf 0·1 mm, und die Temperaturen auf 0·1 Grad genau abgelesen wurden, so war doch stets eine genügende Genauigkeit zur Messung des Temperaturgefälles und zur Bestimmung der Temperaturen, bei denen sich das Kondensat bildete, vorhanden.

Nach mehrstündigem Erhitzen trat ein annähernd stationärer Zustand ein; d. h. die Temperaturen in den verschiedenen Regionen des Wasserbades blieben nahezu konstant. Die durch die Heizspirale zugeführte Wärme bewirkte von nun an nur noch eine geringe Verschiebung des Temperaturgefälles, während der grösste Teil derselben den Verlust an Wärme, der durch Ausstrahlung verursacht wurde, kompensierte. Die Temperaturen im Wasserbade wurden mittels eines Thermometers gemessen und in Abhängigkeit von der Länge des Versuchsrohres graphisch dargestellt.

Das Versuchsrohr, in dem der zu untersuchende Stoff (*a*) verdampft wurde, war oben mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen (*g*) abgeschlossen. Durch die eine Bohrung, die durch die Mitte des Stopfens ging, führte ein enges, dünnwandiges Glasrohr (*h*) durch die Stoffsäule hindurch zu dem untern Teile des Versuchsrohres; sein unteres Ende wurde mittels eines übergeschobenen, durchlöcherten Gummiringes (*i*) so eingestellt, dass es in der Mitte des Versuchsrohres fixiert war. In diesem zentralen Rohre (*h*) bewegte sich ein Thermoelement (*K*) aus Kupfer und Konstantan, mit Hilfe dessen die Temperaturen im Innern des Versuchsrohres (*b*) gemessen wurden. Diese Einrichtung war aus folgenden Gründen getroffen worden.

Bei den Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass die Wärmeverteilung im Versuchsrohre (*b*) verhältnismässig kompliziert war. Unmittelbar an der Wand des Rohres übte die Nähe der Heizspirale einen starken Einfluss auf das Temperaturgefälle aus. An allen Stellen, an denen die Windungen der Spirale sich der Glaswand näherten, traten

gewisse Maxima, in den Zwischenräumen dagegen Minima auf, so dass kein gleichmässiges Temperaturgefälle entstand. Für das Gefälle im Zentrum des Versuchsrohres kamen dagegen die Temperaturschwankungen an der Glaswand selbst nicht in Betracht, da bis hierhin ein genügender Temperaturausgleich stattgefunden hatte. Daher ergab die Temperaturmessung hier im Innern des Versuchsrohres ein gleichmässig verlaufendes Gefälle. Auch die Temperaturen im Innern des Versuchsrohres wurden in Abhängigkeit von der Länge des Rohres graphisch dargestellt und mit dem Temperaturgefälle im Wasserbade zu einem Diagramm vereinigt.

Durch die zweite Bohrung des Gummistopfens führte ein Glasrohr einen langsamen Luftstrom in das Versuchsrohr. Der Luftstrom wurde so geführt, dass aus einem Gasometer Luft durch ein zum Trocknen derselben mit konz. Schwefelsäure beschicktes Gefäss in das Versuchsrohr eingeleitet wurde. Dieses diente gleichzeitig dazu, durch Abzählen der pro Minute in der Schwefelsäure erzeugten Blasen die Geschwindigkeit des Luftstromes zu messen.

Versuchsergebnisse.

Entsprechend der Wärmeverteilung im Versuchsrohre wurde nur die Kondensation des Dampfes am Zentralrohre und nicht an der Innenwand des Versuchsrohres beobachtet. Überdies konnte das Zentralrohr leichter und gründlicher gereinigt werden. Nachdem es mit destilliertem Wasser und Alkohol gründlich gespült war, wurde es mit einem trockenen Tuche abgerieben, damit keine Rückstände aus dem verdampfenden Alkohol an der Glaswand haften blieben, dann wurde es nochmals mit Alkohol gespült und wieder trocken gerieben. Diese Massnahme wurde so oft wiederholt, bis das Rohr, gegen ein Licht gehalten, keine Spur einer Trübung mehr aufwies. Dann wurde es in das Versuchsrohr eingesetzt, und darauf wurde der zu untersuchende Stoff in das Versuchsrohr hineingebracht. Wurde dagegen die Glaswand nicht in der oben geschilderten Weise geputzt, sondern mit Alkohol gereinigt und im heissen Luftstrom getrocknet, so konnte keine bestimmte, zur Kondensation notwendige Unterkühlung angegeben werden, da immerhin noch an der Wand haftende Spuren von Rückständen die Kondensation des Dampfes störend beeinflussten.

Nun wurde der Apparat erhitzt, bis der stationäre Zustand erreicht war. Dann wurde der Luftstrom angestellt und beobachtet, wo sich die ersten Kristalle am Zentralrohre bildeten. Deren Temperatur wurde mit Hilfe des Thermoelements gemessen und mit der jeweiligen Temperatur

des erhitzten Stoffes, von dem der Dampf ausging, verglichen. Der Luftstrom hatte sich bei diesen Versuchen beim Durchstreichen der Stoffsäule mit dem Dampf des Stoffes vollständig gesättigt, denn es wurde festgestellt, dass sich der Dampf bei Änderung der Geschwindigkeit des Luftstromes immer wieder an derselben Stelle und bei derselben Temperatur kondensierte. Es zeigte sich nun, dass der Dampf von dem Luftstrom immer erst eine gewisse Strecke, nämlich 8 bis 10 cm von dem erhitzten Stoffe abwärts, zu kältern Regionen geführt wurde, bis er eine gewisse Abkühlung erfahren hatte; erst dann wurde er zu Kristallen kondensiert, die sich an der Wand des Zentralrohres festsetzten. Dass der Dampf sich sofort zu Kristallen und nicht erst zu Flüssigkeitströpfchen kondensierte, wurde so festgestellt, dass der Apparat in dem Augenblick, in dem sich die Teilchen an der Wand festsetzten, von der Rückseite stark beleuchtet wurde. Man sah dann stets ebene Flächen, die das Licht reflektierten, woraus zu schliessen war, dass sich der Dampf stets sofort zu Kristallen kondensierte. Ein Belag von Tröpfchen an der Glaswand zeigte dagegen immer eine verschwommene und gegetrübte Lichtreflexion.

Für die untersuchten Stoffe ergaben sich folgende Differenzen der Temperatur der spontan gebildeten Kristalle von der Temperatur des erhitzten Stoffes, von dem der Dampf ausging:

Stoff	Temp. des Stoffes	Unterkühlung
Isoborneol	96·5°	11·4°
Kampfer	97·8	15·5
Borneol	98·5	21·2

Wir ersehen also hieraus, dass bei der Kondensation eines Dampfes zu Kristallen, analog der Kristallisation einer Schmelze, immer eine bestimmte Unterkühlung notwendig ist, damit spontane Kristallisation eintritt. Waren dann aber erst Kristallisationszentren entstanden, so wuchsen diese zu Kristallgürteln aus, die sich dann weiterhin nicht bloss verdickten, sondern sich auch nach dem erhitzten Stoffe hin, also in den Dampfraum hinein, verschoben.

Vergleichen wir nun diese Resultate mit den Ergebnissen unserer Versuche im Nebelapparat, so erinnern wir uns, dass auch eine ruhende Dampfmenge zur Kondensation in ihrem Innern einer bestimmten Unterkühlung bedurfte. Die Werte der zur Nebelbildung und zur spontanen Kristallisation an einer glatten Glaswand notwendigen Unterkühlung des Dampfes sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Stoff	Temperatur des Stoffes	Unterkühlung des Dampfes im freien Zustand	an einer Glaswand
Isoborneol	96·5°	11·5°	11·4°
Kampfer	97·8	15·6	15·5
Borneol	98·5	21·15	21·2
Jod	98·5	47·8	—

Für Jod wurde keine spontane Kristallisation an der Wand des Zentralrohres erhalten, da innerhalb des dem Dampfe zur Verfügung stehenden Raumes eine so grosse Unterkühlung, wie sie hier notwendig gewesen wäre, nicht erhalten wurde. Denn schon vor dem Erreichen des stationären Zustandes fiel ein Teil des Joddampfes infolge seines Gewichtes in dem Sublimationsrohre hinab und kondensierte sich an tiefern Stellen, wodurch die Kondensation am Zentralrohre nicht unbeeinflusst blieb.

Aus obiger Tabelle ersehen wir, dass ein Dampf zur spontanen Kristallisation in Berührung mit einer Glaswand, wie im freien Zustande, derselben Unterkühlung bedarf, dass also eine glatte Glaswand ohne Einfluss auf die Kondensation des Dampfes ist.

Nachdem wir nun gesehen haben, dass zur spontanen Bildung von Kristallen aus einem Dampfe immer eine bestimmte Unterkühlung notwendig ist, wenden wir uns nun zu der Frage: Wie verhält sich der Dampf nun weiter, wenn er mit solchen spontan gebildeten Kristallisationszentren in Berührung bleibt? Bei den Versuchen, die zur Prüfung dieser Frage angestellt wurden, brauchte man nicht abzuwarten, bis das Temperaturgefälle im Wasserbade einen stationären Zustand erreicht hatte, sondern man konnte den Luftstrom von vornherein in den Apparat leiten. Zunächst sublimierte nun ein kleiner Teil des erhitzten Stoffes an dem Zentralrohre hinab und sammelte sich dann in dem Raume unterhalb der vorletzten Windung der Spirale zu einem beständigen Gürtel von Kristallen, und zwar derart, dass nun das Zentralrohr in dem Raum zwischen erhitztem Stoff und Kristallgürtel von Kristallen frei blieb. Wurde nun die Geschwindigkeit des Luftstromes gesteigert, so verbreiterte sich der Gürtel schnell nach dem erhitzten Stoffe hin, d. h. die Kristallmasse wuchs in den Dampfraum hinein. Als Mass für die Schnelligkeit, mit der der Kristallring bei schnellerem Luftstrome zum erhitzten Stoffe hinwächst, wollen wir folgende Tabelle als Beispiel herausgreifen. In dieser ist die Differenz (d) der Temperatur des obern Randes des Ringes am Zentralrohre von der Temperatur des erhitzten Stoffes in Beziehung gebracht zu der Anzahl Blasen, die der Luftstrom pro Minute in der Schwefelsäure erzeugt.

Borneol.

(Säule von 10 cm Länge.)

Blasenzahl	d
7	18·4°
70	3·5
120	1·0
140	0·8

Bei noch weiterer Steigerung der Geschwindigkeit des Luftstromes, so dass man die Blasen in der Schwefelsäure nicht mehr zählen konnte, gelang es auch, das Kondensat bis zum erhitzten Stoffe hin auszudehnen.

Einen ähnlichen, wenn auch nicht so starken Einfluss konnte man erzielen, wenn man die Menge des erhitzten Stoffes vergrösserte, oder wenn man die Versuchsdauer verlängerte.

Das Kondensat wuchs also um so schneller in den Dampfraum hinein, je mehr Dampf mit ihm in Berührung kam, und je schneller er strömte.

Am Schluss eines jeden Versuches, wenn also der stationäre Zustand erreicht war, wurde das Temperaturgefälle im Wasserbade und im Innern des Versuchsrohres gemessen und graphisch dargestellt. Im allgemeinen ergaben sich für die untersuchten Stoffe ähnliche Diagramme, die den in Fig. 7 wiedergegebenen Typus zeigten.

Fig. 7.

Die ausgezogene Kurve AB stellt das Temperaturgefälle im Wasserbade dar, dasselbe muss naturgemäss bei allen Versuchen dieselbe Beschaffenheit zeigen. Für das Temperaturgefälle im Zentrum des Versuchsrohres ergibt sich bei Anwesenheit eines sublimierenden Stoffes ein Bild, wie es die Kurve $CDEB$ darstellt.

Erhitzt man nun den Apparat, ohne dass ein solcher Stoff eingeführt, und an seine Stelle nur ein Pfropfen reiner Watte, zwecks gleichartigen Vorwärmens des Luftstromes, hineingebracht war, so erhält man für das Temperaturgefälle im Innern des Versuchsrohres die Kurve $CFEB$. Wir sehen hieran, dass zunächst an der Stelle C, an der sich der zu untersuchende Stoff — in letzterm Falle allerdings nur die Watte — befindet, die Temperatur der Luft im Innern des Versuchsrohres natur-

gemäss etwas niedriger ist als im Wasserbade. Nach dem Verlassen des Stoffes schneidet die Kurve *CFEB*, die das Temperaturgefälle im Innern des Versuchsrohres in Abwesenheit eines sublimierbaren Stoffes darstellt, sehr bald diejenige für die Temperaturen im Wasserbade (*AB*). Die erwärmte Luft wird nämlich infolge der Strömung schnell zu Gebieten tieferer Temperatur geführt, so dass ihre Temperatur stets höher ist als diejenige der betreffenden Schicht des Wasserbades, bis schliesslich in grösserer Entfernung vom erhitzten Stoff beide Kurven bei Zimmertemperatur asymptotisch ineinander übergehen (*B*). Ganz ähnlich ist der Vorgang in Gegenwart eines sublimierbaren Stoffes; es zeigte sich aber sofort der Unterschied, dass der Schnittpunkt *D* der Kurven für das Temperaturgefälle im Bade und im Innern des Versuchsrohres viel tiefer liegt als *F*. Der mit dem Dampfe des Stoffes gemischte Luftstrom fällt also nach dem Verlassen des Stoffes schneller zu tiefern Temperaturen als bei Abwesenheit des Stoffes. Die Kurve *CD* nähert sich infolgedessen langsamer der Kurve *AB* für das Temperaturgefälle im Wasserbade als die Kurve *CF*. Nun wird der Dampf weiter abgekühlt und beginnt plötzlich, sich am Zentralrohr zu kondensieren. An dieser Stelle wird die Sublimationswärme frei. Sie bewirkt eine Verzögerung der Abkühlung des Luftstromes, und die Folge hiervon ist, dass nun die Kurve *CD* für das Temperaturgefälle im Innern des Versuchsrohres diejenige für die Badtemperatur in *D* schneidet. Von nun an erhalten wir im Versuchsrohre höhere Temperaturen als in den entsprechenden Regionen des Wasserbades. Allerdings erreichen die Temperaturen im Innern des Bades nicht sofort dieselbe Höhe als bei Abwesenheit des Stoffes, sondern erst, wenn alles kondensiert ist, fällt die Kurve *CDB* vom Punkte *E* an mit der Kurve *CFB* zusammen.

Wie schon angedeutet, fällt bei allen Stoffen ausser Jod der Schnittpunkt *D* für das Temperaturgefälle im Dampfraume und im Wasserbade genau mit der Stelle zusammen, an der die Ansammlung von Kristallen am Zentralrohr beginnt. Bei Jod dagegen liegt der Schnittpunkt höher als der obere Rand des Kondensates, d. h. es muss schon vor der Abscheidung sichtbarer Kristalle ein thermischer Effekt stattgefunden haben. Hieraus folgt, dass auch bei dieser Versuchsanordnung vor der Ausscheidung von sichtbaren Kristallen eine Zwischenstufe in der Kondensation des Dampfes eintritt, während der Dampf der andern Stoffe sich sofort zu sichtbaren Kristallen kondensiert.

Als Beispiele für die bei den Versuchen mit den untersuchten Stoffen gefundenen Zahlen für das Temperaturgefälle im Bade und im Versuchsrohre seien folgende Tabellen herausgegriffen:

Isoborneol (Schmelzpunkt 213—214°).
Dauer des Versuchs $8^3/_4$ Stunden, Luftstrom 7 Blasen pro Minute.

cm	Bad-temp.	Temp. im Versuchs-rohr	Bemerkungen
79·06	96·9	95·0	Stoff
71·08	96·1	94·4	
68·02	94·2	93·5	
64·57	79·0	79·0	Ring am
64·14	69·9	72·4	Zentralrohr
60·41	36·1	38·6	

d = 95·0 — 79·0 = 16·0°

Kampfer (Schmelzpunkt 177—178°).
Dauer des Versuchs 7 Stunden, Luftstrom 15 Blasen.

cm	Bad-Temp.	Temp. im Versuchs-rohr	Bemerkungen
84·20	96·5	95·6	Stoff
78·94	96·3	95·3	
76·56	96·0	95·6	
73·53	91·0	91·0	Ring am
72·74	77·2	83·7	Zentralrohr
72·01	66·0	75·6	
67·40	33·6	35·8	

Zimmertemperatur 21·5°
d = 95·6 — 91·0 = 4·6

Borneol (Schmelzpunkt 203—204°).
Dauer des Versuchs 4 Stunden, Luftstrom 9 Blasen.

cm	Bad-temp.	Temp. im Versuchs-rohr	Bemerkungen
87·50	97·1	96·5	Stoff
81·30	96·1	92·9	
75·75	88·1	87·1	
74·10	78·1	78·1	Ring am
72·13	53·1	60·0	Zentralrohr
68·82	32·1	34·1	

Zimmertemperatur 20·5°
d = 96·5 — 78·1 = 18·4

Jod (Schmelzpunkt 113°).
Dauer des Versuchs 8 Stunden, Luftstrom 118 Blasen.

cm	Bad-Temp.	Temp. im Versuchs-rohr	Bemerkungen
85·00	97·0	96·0	Stoff
79·47	96·6	95·9	
76·50	94·0	94·0	Schnittpunkt
75·37	90·5	92·0	der Kurven
74·10	84·0	88·8	Ring am
73·24	73·6	82·0	Zentralrohr
70·80	52·3	62·0	
68·18	38·0	43·0	

Zimmertemperatur 21·5°
d = 96·0 — 88·8 = 7·2

Zusammenfassung.

Zur Beobachtung der Kondensation bei adiabatischer Expansion von Dämpfen, die mit einem Kristall im Gleichgewicht sind, wurde eine Versuchsanordnung gewählt, die derjenigen ähnlich ist, die R. v. Helmholtz[1]) zu seinen Untersuchungen über die Nebelbildung über Wasser und wässerigen Lösungen benutzt hat.

Dabei ergab sich, dass bei der Kondensation der Dämpfe solcher Stoffe, deren Schmelze sich tief unterkühlen lässt, sich aus dem Dampf zunächst Tröpfchen bilden, während sich bei der Kondensation der Dämpfe derjenigen Stoffe, deren Schmelze sich nicht oder nur sehr wenig unterkühlen lässt, sofort Kristalle aus dem Dampf abscheiden.

[1]) Wied. Ann. **27**, 508 (1886).

Mit Hilfe der beschriebenen Versuchsanordnung wurden für die untersuchten Stoffe diejenigen Minimaldepressionen bestimmt, die bei adiabatischer Expansion nötig sind, damit eben noch Nebelbildung eintritt, und ihre Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Dabei zeigte sich, dass bei den Stoffen, deren Dampf sich zunächst zu Tröpfchen kondensierte, die zur Nebelbildung notwendigen Minimaldepressionen mit steigender Temperatur abnehmen, dass sie dagegen bei den Stoffen, deren Schmelze sich nicht oder nur sehr wenig unterkühlen lässt, mit steigender Temperatur zunehmen.

Hieraus folgt, dass die Kondensation eines Dampfes zu Flüssigkeitströpfchen desto leichter erfolgt, je dichter der Dampf ist, während die Kondensation eines Dampfes zu Kristallen durch zunehmende Dichte desselben erschwert wird.

Aus den für die Nebelbildung bei verschiedenen Temperaturen notwendigen Minimaldepressionen wurde die Unterkühlung, die der Dampf jeweils erfahren hatte, berechnet. Waren nun die Dampfspannungen für den gesättigten Dampf bekannt, so war es möglich, aus der jeweiligen Druck- und Temperaturerniedrigung den Partialdruck des Dampfes, sowie seine Temperatur in dem Augenblick, in dem sich die Nebel bildeten, zu berechnen. Diese wurden dann in das p, t-Diagramm des betreffenden Stoffes eingetragen, und man erhielt so eine Kurve, die die Zustandspunkte miteinander verband, bis zu denen der Dampf beim Überschreiten der Sublimationskurve eben noch realisierbar ist.

Eine Sonderstellung nimmt das Jod ein, dessen Dampf sich zwar bei starken Dilatationen zu sichtbaren Kristallen kondensiert, bei dessen Kondensation aber bei kleinen Depressionen eine Zwischenstufe einer Kondensation zu unsichtbaren Teilchen auftritt. Auch bei der Kondensation des Joddampfes an einer glatten Glaswand in einem langsam abfallenden Temperaturgefälle, wurde das Vorhandensein einer Zwischenstufe vor der Abscheidung sichtbarer Kristalle an thermischen Daten nachgewiesen, während dieselben Beobachtungen an den andern untersuchten Stoffen eine Zwischenstufe in der Kondensation des Dampfes nicht ergaben.

Hatte sich nun bei der adiabatischen Dilatation einer Menge gesättigten Dampfes gezeigt, dass zur Kondensation desselben in seinem Innern immer eine bestimmte Unterkühlung notwendig ist, so wurde durch eine geeignete zweite Versuchsanordnung nachgewiesen, dass ein gesättigter Dampf bei der Kondensation an einer glatten Glaswand ebenfalls stets einer Unterkühlung bis zum Eintritt der spontanen

Kristallbildung bedarf, und dass diese Unterkühlung mit derjenigen die zur Kondensation im Innern des Dampfes bei gleicher Sättigungstemperatur erforderlich ist, übereinstimmt. Daraus folgt also, dass eine glatte Gefässwand auf die Kondensation eines Dampfes ohne Einfluss ist.

Ebenso wie bei der Kristallisation aus einer Schmelze die spontan gebildeten Kristalle in die unterkühlte Schmelze hineinwachsen bis schliesslich alles kristallisiert ist, so konnte auch bei der Abscheidung von Kristallen aus einem unterkühlten Dampf beobachtet werden, dass die einzelnen Kristallisationszentren, die sich infolge einer gewissen maximalen Unterkühlung spontan gebildet hatten, im weitern Verlauf in den Dampfraum hineinwuchsen, und zwar umso schneller, je mehr Dampf mit ihnen in Berührung gebracht wurde, d. h. je dichter der Dampf war, und um so schneller er strömte.

Bei der Kondensation des Wasserdampfes über unterkühltem Wasser wurde gefunden, dass derselbe sich für Temperaturen bis zu -4^0 bei Depressionen bis zu 400 mm zu Tröpfchen kondensiert, so dass also die Grenze zwischen Schnee- und Tröpfchenbildung in diesem Temperaturintervall bei noch höhern Depressionen als 400 mm liegt.

Zum Schluss möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Tammann, für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

P-T-Durchschnitte[1]).

Von

J. P. Wuite.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 8. 11.)

Zur Ermittlung des gegenseitigen Verhaltens von zwei Stoffen untersucht man Gemische bestimmter Zusammensetzung bei variierender Temperatur. Dies ist möglich in zugeschmolzenen Röhren, in welchem Falle das Volumen ungefähr konstant bleibt, und der Druck nicht unabhängig zu ändern, sondern eine Funktion der Temperatur, des Volumens der Röhre und der Zusammensetzung des Gemisches ist; ist die Flüchtigkeit in dem zur Untersuchung gelangenden Temperaturgebiete sehr niedrig, so darf die Untersuchung in einer offenen Röhre stattfinden. Soll das Verhalten ermittelt werden bei verschiedenen voneinander unabhängigen Temperaturen und Drucken, so benutzt man sogenannte Cailletetsche Röhren.

Sind auf diese Weise die Temperatur- und Druckgebiete bestimmt, worin die verschiedenen Phasen nebeneinander bestehen, und die Grenzen dieser Gebiete, wo die Phasen sich ineinander verwandeln, so hat man im Grunde nur für eine bestimmte Zusammensetzung einen Schnitt gemacht durch die Raumfigur, welche mit Druck, Temperatur und Zusammensetzung als Koordinaten das gegenseitige Verhalten der beiden Komponenten darstellt. Nach Beendigung der Untersuchung der verschiedenen Gemische stellt man die gefundenen Schnitte gehörig nebeneinander, und man sieht so die ganze Raumfigur konstruiert.

Es liegt nun auf der Hand, umgekehrt mit Hilfe der für den einfachsten Fall dargestellten Raumfigur Bakhuis Roozebooms[2]) theoretisch nachzusehen, welche Änderungen diese Raumfigur erleidet durch das Auftreten besonderer Umstände. Untersucht man nun einen solchen Fall, mit andern Worten, versucht man, P-T-Schnitte eines solchen Systems zu konstruieren, so ist man von vornherein vorbereitet, welche Besonderheiten dabei zu erwarten sind; die genaue Lage muss dann

[1]) Siehe auch Inaug.-Diss. Amsterdam 1909.

[2]) Heterogene Gleichgewichte II.

durch das Experiment ermittelt werden. Mit solchen im voraus erwogenen theoretischen Durchschnitten weiss man beim Experimentieren sogleich, in welchem Phasengebiete man sich befindet, und die Begrenzung dieser Gebiete zu ermitteln, wird dadurch bedeutend erleichtert.

Anstatt die Raumfigur zu bestimmen durch gehörig nebeneinandergestellte *P-T*-Durchschnitte, kann man sich auch der Projektionen auf zwei nichtparallelen Ebenen bedienen, wofür man deutlichkeitshalber die Projektion auf die *T-X*- und auf die *P-X*-Fläche wählt.

Auf den folgenden Seiten werden diese *P-T*-Durchschnitte abgeleitet werden für die einfache Raumfigur und verschiedene Abweichungen von derselben, immer unter der Voraussetzung, dass weder Mischung in dem festen, noch Entmischung in dem flüssigen Zustande möglich ist, und die Flüchtigkeit der flüssigen Mischungen mit dem Gehalt an einer der Komponenten kontinuierlich abnimmt.

Weil man im allgemeinen keine Raumfigur zur Verfügung hat, an welcher die *P-T*-Schnitte abgeleitet werden können, werden, um dem Vorstellungsvermögen zu Hilfe zu kommen, die Konzentrationen, wobei die verschiedenen Schnitte gemacht sind, angedeutet werden in einer *T-X*-Projektion.

Es sind zwei Fälle zu unterscheiden: 1. nur die beiden Komponenten können als feste Phase auftreten, 2. eine Verbindung der beiden Komponenten kann die feste Phase bilden.

A. Nur die Komponenten treten als feste Phase auf.

Dieser Fall, repräsentiert durch die gewöhnliche Raumfigur Bakhuis Roozebooms, lässt drei typische Durchschnitte unterscheiden, je nachdem der Dreiphasenstreifen *SLG* der flüchtigsten Komponenten, der der am wenigsten flüchtigen Komponenten oder die beiden Dreiphasenstreifen durchschnitten werden. In Fig. 1 sind diese drei Schnitte angedeutet mit den punktierten Linien I, III und II.

Durchschnitt I findet man in Fig. 2. Man muss darin erstens finden die Schnittlinien mit den Dreiphasenflächen für die Koexistenz der festen Komponenten mit Dampf ($A + B + G$), der festen Komponenten mit Lösung ($A + B + L$), der festen Komponenten A mit Lösung und Dampf ($A + L + G$). Diese sind angegeben resp. mit den Linien *PR*, *UR* und *RS*. Die Dreiphasenflächen $A + B + G$ und $A + B + L$ sind parallel zur **X**-Achse; infolgedessen bleiben die Linien, welche mit diesen beiden Flächen in dem Schnitte korrespondieren (*PR* und *RU*), für alle Schnitte dieselben. Man sieht nun leicht, dass in dem Terrain, das durch die Linien *PR* und *RU* begrenzt ist, nur *A*-fest neben *B*-fest

bestehen kann. Unter der Voraussetzung, dass der Druck immer grösser ist als der Dreiphasendruck, wird bei Temperatursteigerung über das Eutektikum Flüssigkeit auftreten, mit welcher A-fest koexistiert, bis der feste Stoff ganz aufgelöst ist. Das Gebiet $URSV$ deutet also die Koexistenz an von A-fest mit Flüssigkeit, und die Linie SV ist nur die Schneidung dieses Schnitts mit der Zylinderfläche, die in der Raumfigur angibt, wo A-fest und Flüssigkeit koexistieren. Rechts von SV muss sich deshalb das Gebiet befinden, wo ausschliesslich Flüssigkeit möglich ist. Weil der feste Stoff sich gänzlich auflöst, ist S der Endpunkt der Dreiphasenlinie $A + L + G$, und bei Temperaturerhöhung treten wir also in das Gebiet $L + G$ oder, wenn zugleich der Dampf komprimiert ist, in das Flüssigkeitsgebiet L; S ist also der Flüssigkeitspunkt der Dreiphasenlinie $A + L + G$; in der T-X-Projektion ist das der Schnittpunkt S mit der Flüssigkeitslinie des Dreiphasenstreifens.

Fig. 1.

Fig. 2.

Ganz analog liegt auf der Linie RS ein Dampfpunkt T (Fig. 2), wo das ganze Gemisch unter Dreiphasendruck homogen gasförmig sein kann, in der Projektion die Schneidung mit dem Dampfzweig AF. Von der Raumfigur wissen wir nun, dass auf den Linien AE und AF (Fig. 1) sich die Flüssigkeit-Dampffläche anschliesst; in dem Durchschnitt liefert diese Fläche eine Schlinge SKT mit dem kritischen Punkte K.

In der Linie AF endet in der Raumfigur auch die sich nach niedrigern Temperaturen und Drucken ausbreitende Fläche für die Koexistenz zwischen A-fest mit Dampf; in dem Durchschnitte gibt sie die Linie TM. Der Dampf, welcher mit A-fest und B-fest koexistiert, wird

nach niedrigern Temperaturen immer reicher an der flüchtigsten Komponente; folglich läuft in der Projektion (Fig. 1) die Linie FL nach links. Wenn der Durchschnitt dieser Linie begegnet, befinden wir uns also wieder auf der Dreiphasenlinie $A+B+G$, und es entsteht in diesem Falle ein neuer Dampfpunkt M; bei noch niedrigerer Temperatur liegt dann unter der Dreiphasenlinie PM das Gebiet für B-fest mit Dampf. Dieser Fall wird aber weiter unten ausser Betracht gelassen werden. Unter $QMTK$ existiert natürlich ausschliesslich Dampf.

Wird dieser Durchschnitt I (Fig. 2) nach der A-Seite verschoben, so ist deutlich (vgl. Projektion Fig. 1), dass die Dreiphasenlinie RS und also auch die Linie SV sich nach höhern Temperaturen ausbreiten werden; zugleich sinkt dann der Dampfdruck M. Der Dampfpunkt T steigt nach höherer Temperatur aber schneller als der Flüssigkeitspunkt S. S und T werden sich also einander nähern, was auch aus Fig. 1 ersichtlich ist. Die Schlinge SKT wird immer schmaler, bis endlich in der Seitenfläche (reines A) nur Schmelz-, Siedepunkts- und Sublimationslinie übrig bleiben, welche einander im Tripelpunkte schneiden.

Ein Schnitt, angedeutet durch die punktierte Linie II (Fig. 1) ist in Fig. 3 dargestellt. Er gilt also für eine Zusammensetzung zwischen der eutektischen Flüssigkeit und dem damit koexistierenden Dampfe. Die Dreiphasenstreifen (ALG und BLG) werden geschnitten nach den Linien RS und RZ. Weil das Flüssigkeit-Dampfgebiet sich zwischen diesen Streifen befindet, muss nun die Flüssigkeit-Dampfschlinge enden auf diesen Dreiphasenlinien: den Punkten S und Z. Man sieht aus der Projektion (Fig. 1), dass der Schnitt II die Flüssigkeitslinie des Dreiphasenstreifens ALG und die Dampflinie des Dreiphasenstreifens BLG schneidet; S ist also der Flüssigkeitspunkt, Z der Dampfpunkt. In der Raumfigur finden wir unter dem Dreiphasenstreifen BLG das Gebiet für B-fest mit Dampf; in dem Schnitte entspricht das dem Terrain $PRZQ$.

Fig. 3.

Fig. 4.

Vergleichen wir die Durchschnitte 2 und 3, so ist leicht zu sehen, wie der eine in den andern übergeht. Verschiebt man Schnitt I (Fig. 2) nach rechts, so wird die Dreiphasenlinie RS allmählich zusammenschrumpfen, und auch das Gebiet für $A + L$. Zugleich verschiebt sich der Dampfpunkt T nach niedriger und der Dampfpunkt M nach höherer Temperatur. Geht schliesslich der Schnitt genau durch den Punkt F (Fig. 1), die Zusammensetzung des Dampfs im Quadrupelpunkte, so fallen die Dampfpunkte T und M in R zusammen, und das Gebiet, wo A-fest und Dampf koexistieren, ist gerade verschwunden. Wird umgekehrt der Durchschnitt II (Fig. 3) nach links verschoben, so schrumpft die Dreiphasenlinie RZ ein, und RS verlängert sich. Bei der Zusammensetzung des eutektischen Dampfs, dem Punkte F, fällt der Dampfpunkt Z mit R zusammen, und aus II bekommt man nun den Schnitt durch Verschiebung nach links, welcher aus I entsteht durch Verschiebung nach rechts.

In dem dritten typischen Durchnitt Fig. 4 (punktierte Linie III in Fig. 1) steht die Flüssigkeit-Dampfschlinge ebenso wie in Fig. 2 auf einer Dreiphasenlinie; dieser Schnitt schneidet nur den Dreiphasenstreifen BLG und sowohl dessen Flüssigkeitslinie wie die Dampflinie. Man findet also auf der Dreiphasenlinie RNZ den Flüssigkeitspunkt (N) und auch den Dampfpunkt (Z). In den Punkten N und Z wird also die Flüssigkeit-Dampfschlinge sich anschliessen und in dem Punkte N ebenso die Begrenzung NW des Gebiets für B-fest + Flüssigkeit, das sich über RN befindet. Übrigens ist dieser Schnitt Fig. 3 gleich geblieben.

Vergleicht man diesen Durchschnitt mit dem vorhergehenden, so sieht man, dass bei Verschiebung des Schnitts in Fig. 3 nach der rechten Seite die Dreiphasenlinie RS und das Gebiet für A-fest und Flüssigkeit immer weiter abnehmen, bis im eutektischen Punkte (dem Punkte E in Fig. 1) der Punkt S auf R gefallen ist, und Flüssigkeits- und Dampfpunkt beide auf der Dreiphasenlinie RZ liegen; im allgemeinen werden SV und RU nicht zusammenfallen. Zugleich verschiebt sich Z nach höherer Temperatur. Wird der Schnitt von Fig. 4 aber nach links verschoben, so sinken Flüssigkeitspunkt N und Dampfpunkt Z, N jedoch rascher als Z, bis N und Z zusammenkommen, wodurch derselbe Schnitt entstanden ist wie aus dem Schnitte von Fig. 3 durch Verschiebung nach rechts.

Verschiebt sich schliesslich der Schnitt in Fig. 4 nach rechts, so nähern sich die Punkte N und Z und fallen für die reine Komponente B zusammen. Die Flüssigkeit-Dampfschlinge NKZ wird dann

Siedepunktslinie, NW Schmelzpunktslinie und QZ die Linie der Sublimationspunkte; also derselbe Übergang wie von dem Schnitte in Fig. 2 auf der Seitenfläche von reinem A.

In der T-X-Projektion (Fig. 1) ist auch die Linie EP gezeichnet, welche angibt, wie sich die Zusammensetzung der eutektischen Flüssigkeiten ändert mit der Temperatur[1]. Liegt diese Linie wie in Fig. 1, und wählen wir den Schnitt III (Fig. 4) nahe dem Eutektikum E, so wird das Gebiet für B-fest mit Flüssigkeit sehr schmal; bei höherm Druck muss dann eine eutektische Flüssigkeit bestehen mit einer Zusammensetzung, welche gerade durch die Lage des Schnitts angegeben wird. Bei diesem Drucke müssen dann in dem Durchschnitte die Linien RU und NW einen gemeinsamen Punkt haben; sie begegnen einander dort unter einem scharfen Winkel, und dort ist also das Koexistenzgebiet für B-fest mit Flüssigkeit begrenzt. Bei noch höhern Drucken sind wir in diesem Schnitte links vom Eutektikum also im Gebiete für A-fest mit Flüssigkeit. Von dem Punkte, wo RU und NW im Schnitte einander begegnen, läuft rechts von RU, nach oben also, die Grenzlinie zwischen dem Gebiet für homogene Flüssigkeit und dem Gebiet für A-fest mit Flüssigkeit, ebenso wie die Linie SV in den Figg. 2 und 3.

Dasselbe kann man sich denken in einem Durchschnitte wie Fig. 3, ein wenig link vom Eutektikum, wenn es bei höhern Drucken reicher an A wird, aber so, dass dann bei niedrigern Drucken neben Flüssigkeit festes A existiert, bei höherm Drucke festes B neben Flüssigkeit.

B. Eine Verbindung der Komponenten kann als feste Phase auftreten.

Wenn ausser den Komponenten noch eine Verbindung derselben sich als feste Phase ausscheiden lässt, findet man zwischen den Dreiphasenstreifen der Komponenten noch einen Dreiphasenstreifen für die Verbindung. Die allgemeine Raumfigur Bakhuis Roozebooms[2] ändert sich also bedeutend, wie leicht zu sehen ist aus der Projektion der Dreiphasenstreifen für $S + L + G$ von der Verbindung und Komponenten auf der P-X- und T-X-Fläche, und auch aus den P-X- und einigen T-X-Durchschnitten die von Prof. Smits veröffentlicht worden sind[3].

Fig. 5 gibt die räumliche Darstellung unter der Voraussetzung, dass die Flüchtigkeit der Verbindung zwischen der der Komponenten liegt,

[1] cf. Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte II, 423 ff.

[2] Heterogene Gleichgewichte II.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 513 (1906).

die Flüssigkeit-Dampffläche also kein Minimum oder Maximum, und dass die Verbindung einen Schmelzpunkt und einen Maximumsublimationspunkt hat.

Die Fläche *ZXABAB* enthält alle Punkte von der Zusammensetzung der Verbindung. In der Figur ist deutlich der dazwischen geschobene Dreiphasenstreifen der Verbindung zu sehen, welcher mit der Mittelfläche die Schnittlinie *HSMG'* gibt. *EME'* und *FMF'* sind die zugehörige Flüssigkeits- und Dampflinie; mit andern Worten, der Dreiphasenstreifen der Verbindung schneidet einen Teil aus der Flüssigkeit-Dampffläche, und die Schneidung mit dieser gibt die Flüssigkeitslinie *ESE'* und die Dampflinie *FMF'*.

Fig. 5.

Die Flüssigkeiten, welche auf ES mit der Verbindung AB koexistieren, sind reicher an der Komponente A als AB, die auf $E'S$ reicher an B. Wo diese zwei Linien ineinander übergehen, also wo die Flüssigkeitslinie durch die Mittelfläche geht, hat die Flüssigkeit gerade die Zusammensetzung der Verbindung: S ist also der Schmelzpunkt der Verbindung.

Ebenso wie auf der Flüssigkeitslinie des Dreiphasenstreifens der Komponenten die Flächen stehen, welche die Koexistenz andeuten, von festem A oder B mit Flüssigkeit ohne Dampf ($O_A EPU$ und $O_B E'P'W$), so steht auch auf der Flüssigkeitslinie des Dreiphasenstreifens der Verbindung die Zylinderfläche für die Koexistenz der Verbindung, entweder reicher an A als AB oder an B. In der Figur ist diese Fläche angedeutet mit $ESE'P'ZPE$. Diese Schmelzfläche und die Mittelfläche haben SZ gemeinsam, und SZ ist also die Schmelzlinie der Verbindung.

Die Schmelzflächen der Komponenten und die der Verbindung begegnen einander in den Linien EP und $E'P'$. Auf diesen Linien findet man also die Eutektika bei höhern Drucken. Konstruieren wir nun einen Schnitt bei konstantem Drucke, aber so hoch, dass der Dampf kondensiert ist, dann sieht man eine ganz gewöhnliche T-X-Figur entstehen, in Fig. 5 angedeutet $UPZP'W$.

Auf der Linie FMF' liegen die Zusammensetzungen der Dämpfe, die auf dem Dreiphasenstreifen neben Verbindung und Flüssigkeit koexistieren können; auf FM Dämpfe reicher an A, auf $F'M$ reicher an B als AB. Bei niedrigern Temperaturen als F und F' ist keine Flüssigkeit möglich; wir befinden uns entweder auf dem Dreiphasenstreifen für A-fest, AB-fest und Dampf oder B-fest, AB-fest und Dampf. Die Zusammensetzungen dieser Dämpfe liegen auf der Linie $F'L'$ und FL.

Auch in dieser modifizierten Raumfigur ist die Linie FMF' die Schneidung der Koexistenzflächen für Dampf mit Flüssigkeit und Dampf mit festem Stoffe casu quo mit der Verbindung. Unter dem Dreiphasenstreifen für $AB+L+G$ kommt man in dem Gebiete für AB-fest+Dampf. Die gekrümmte Fläche, welche dieses Gebiet umschliesst, wird nach der A-Seite begrenzt durch die Linien LFM, nach der B-Seite durch $MF'L'$ und hat ein Minimum bei der Schneidung mit der Mittelfläche, weil der Dampfdruck der Verbindung durch Hinzufügung von A wie von B erhöht wird. Diese Schneidung mit der Mittelfläche, in der Figur die Linie VM, gibt also die Dampfdrucke der reinen Verbindung; Zusammensetzung von Verbindung und Dampf sind hier gleich, und man nennt die Linie VM die Sublimationslinie der Verbindung.

Erhöht sich die Temperatur, so erreicht man in M den Punkt, wo

die Dampflinie des Dreiphasenstreifens durch die Mittelfläche geht. Bei höhern Temperaturen als M sind neben der festen Verbindung nur Dämpfe möglich, reicher an A als AB. Bei M besteht also kein Minimum mehr in der Dampffläche; M ist also die höchste Temperatur, wo die Verbindung einen Dampf von ihrer eigenen Zusammensetzung liefert. M ist deshalb der Maximumsublimationspunkt.

Die Schneidung der Fläche für die Zusammensetzung der Verbindung mit der Flüssigkeit-Dampffläche gibt eine Schlinge mit dem Punkt Y als Faltenpunkt auf der Faltenpunktlinie CD. Natürlich geht der Flüssigkeitszweig dieser Schlinge nach dem Schmelzpunkte S, der Dampfzweig nach dem Maximumsublimationspunkte M.

Die Raumfigur, wie sie von dem Auftreten einer Verbindung modifiziert wird, scheint bei einer ersten Beobachtung aus zwei nebeneinander gestellten einfachen Modellen gebildet. Dies würde auch wirklich der Fall sein, wenn die Verbindung total undissociiert wäre; aber dann würden Schmelzpunkt und Sublimationspunkt aufeinander fallen, und die Flüssigkeit—Dampfschlinge zusammenschrumpfen in eine einfache Linie.

Lassen wir Besonderheiten in der Nähe der Zusammensetzung der Verbindung einen Augenblick ausser Betracht, so haben die P-T-Durchschnitte dieselbe Form wie in der einfachen Figur, nur dass die vollständige Serie der Durchschnitte, welche man in der einfachen Raumfigur sieht, dadurch, dass man die Konzentration von $x = 0$ bis $x = 1$ variiert, in der Raumfigur der Verbindung findet, sowohl bei Konzentrationen variierend zwischen $x = 0$ bis $x = {}^1/_2$ (Verbindung), als zwischen $x = {}^1/_2$ (Verbindung) und $x = 1$. Für Mischungen zwischen $x = 0$ und $x = {}^1/_2$ ist dann in den Durchschnitten der Figuren 2, 3 und 4 überall, wo B als feste Phase vorhanden ist, für B nur AB (Verbindung) zu stellen; für Mischungen zwischen $x = {}^1/_2$ und $x = 1$ in den Figuren 2, 3 und 4 überall, wo A als feste Phase vorhanden ist, für A AB zu stellen.

Betrachten wir nun Durchschnitte in der Nähe der Zusammensetzung der Verbindung etwas genauer, so sehen wir, dass ein wenig links von $x = {}^1/_2$ der Durchschnitt den Typus von Fig. 4 zeigt und sich nur unterscheidet in der starken Verlängerung des Dreiphasenstreifens RNZ sogar über das Temperaturmaximum hinaus, wie aus der Raumfigur, Fig. 5, ersichtlich. Die Schneidung mit der Schmelzfläche (in Fig. 4 die Linie NW) begegnet dem Dreiphasenstreifen $AB + L + G$ noch unter einem sehr scharfen Winkel.

Wählen wir den Durchschnitt gerade für die Zusammensetzung

der Verbindung, also $x = \frac{1}{2}$, so zeigt er sich in der einfachen Fig. 6 reduziert[1]). Die Buchstaben sind dieselben wie in Fig. 5, worin dieser Durchschnitt auch ganz gezeichnet ist. Weil die Schmelzlinie SZ und auch die Sublimationslinie den Dreiphasenstreifen tangiert, ist in dem Schnitte, Fig. 6, die Linie $VMSZ$ kontinuierlich.

Eine Vergleichung mit der reinen Komponente zeigt, dass der Tripelpunkt hier in zwei Punkte, Schmelzpunkt und Sublimationspunkt, auseinander gefallen ist, und folglich die Siedepunktslinie sich ausbreitet zum Gebiete MSY.

Eine Schneidung ein wenig rechts von der Mittelfläche liefert einen Schnitt vom Typus der Fig. 2 und zeigt also nichts besonderes mehr.

Bei den bisherigen Betrachtungen über das Auftreten einer Verbindung in einem binären Systeme ist immer vorausgesetzt, dass die Flüchtigkeit der Verbindung lag zwischen der der Komponenten, und die Verbindung einen Schmelzpunkt und einen Maximumsublimationspunkt hat. In den aus einem Salze und Wasser aufgebauten Systemen, die von jeher am besten untersucht worden sind, ist das nie der Fall. Ein Maximumsublimationspunkt kommt nie vor, und ein Schmelzpunkt[2]) gehört zu den Seltenheiten[3]). Die Ursache liegt in dem enormen Flüchtigkeitsunterschiede der beiden Komponenten; demzufolge sind auf dem Dreiphasenstreifen die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten und

Fig. 6.

Fig. 7.

[1]) Siehe auch Scheffer, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 169 (1911).

[2]) Wobei nämlich Flüssigkeit und Verbindung die gleiche Zusammensetzung haben, nicht zu verwechseln mit dem Schmelzpunkte von Hydraten in Kristallwasser!!

[3]) $CaCl_2 . 6H_2O$. Roozeboom, Rec. 8 (1889).

Dämpfe nach der Wasserseite verschoben, und ist in dem Existenzgebiete der Hydrate der Dampf praktisch nur reines Wasser. Die Dampflinie FMF' und ein Teil der Linie $F'O_B$ (siehe Fig. 5) fallen für jene Temperaturen also beinahe mit der Fläche für reines Wasser zusammen. Von einer Schneidung von FMF' mit der Fläche der Verbindung (Maximumsublimationspunkt) ist also nie die Rede; sie bleibt immer an der linken Seite. In den P-X-Durchschnitten sind dann die Punkte F' längs $H'G'$ verschoben bis über G' hinaus (siehe Fig. 5) und infolgedessen verschwindet das Minimum der Gleichgewichtsfläche für Verbindung + Dampf und damit auch die Sublimationslinie.

Fig. 7 ist ein Durchschnitt für konstante Temperatur in der so geänderten Raumfigur gerade für die Temperatur des Eutektikums von AB mit B.

Unter diesen Verhältnissen, wobei also der Maximumsublimationspunkt nicht mehr auftritt, wird ein P-T-Durchschnitt für $x = {}^1/_2$ die Form der Fig. 8 haben. Er unterscheidet sich von Fig. 6 nur insofern, als der untere Teil modifiziert ist; weil der Schmelzpunkt noch existiert, ist der kontinuierliche Verlauf nur zwischen der Dreiphasenlinie ES für $AB + L + G$ und der Schmelzlinie der Verbindung SZ geblieben. Die Änderung des untern Teils dieses Schnitts ist aus Fig. 7 leicht zu sehen.

Ein P-T-Schnitt ein wenig rechts von der Mittelfläche ($x = {}^1/_2$) hat dieselbe Form wie Fig. 3; nur tritt darin die Phase AB an die Stelle der Phase A. Der untere Teil dieses Schnitts ist nämlich Fig. 8 ganz ähnlich, aber am Ende der Dreiphasenlinie ES für $AB + L + G$ finden wir nun nicht die Schmelzlinie, sondern die Gleichgewichtslinie für AB mit Flüssigkeiten reicher an B als an A. Der kontinuierliche Verlauf beim Schmelzpunkte in Fig. 8 besteht also in diesem Schnitte etwas rechts von der Mittelfläche nicht mehr.

Fig. 8.

Fig. 9.

... wenig links von der Mittelfläche ist ge-
... bereits aus dem P-X-Schnitte (Fig. 7),
... fest-gasförmig auftreten müssen. Die Drei-
... kommt in diesem P-T-Schnitte in voll-
... Hierin ist Fig. 8, in die er durch eine geringe
... leicht zu erkennen, nämlich alles, was sich in
... der punktierten Linie befindet. Übrigens hat dieser
... Besonderes.

... nunmehr möglich, dass im stabilen Zustande keine Lösung ... kann mit der Zusammensetzung der Verbindung; auch der ... punkt von AB fällt dann weg, und es bleibt ein Übergangs- ... zurück, was eine ganz gewöhnliche Erscheinung bei Salzhydraten ist. Der Flüssigkeitszweig der Dreiphasenlinie von B trifft den Flüssigkeitszweig der Dreiphasenlinie der Verbindung links von der Mittelfläche, und es entsteht dann die bekannte T-X-Projektion der Fig. 10. Des grossen Unterschieds in Flüchtigkeit wegen wird ein P-T-Durchschnitt, welcher die Dreiphasenstreifen der Verbindung und der zweiten Komponente nicht schneidet, praktisch nicht möglich sein, weil die Dämpfe nahezu reines Wasser sind, die Dampfzweige der Dreiphasenstreifen also sozusagen ganz mit der Wasserachse zusammenfallen. Deutlichkeitshalber ist es in Fig. 10 nicht so gezeichnet.

Ein P-T-Durchschnitt für eine Zusammensetzung zwischen AB und B ist Fig. 4 ganz ähnlich, wenn man darin Phase AB an die Stelle der Phase A setzt. Aus dem soeben angedeuteten Lauf des Dampfzweiges des Dreiphasenstreifens $B + L + G$ geht hervor, dass die Dreiphasenlinie sich in dem Durchschnitte bedeutend verlängert, und der Dampfpunkt Z (Fig. 4) bei sehr

Fig. 10.

Fig. 11.

hoher Temperatur liegt. Dasselbe gilt für fast alle Durchschnitte in solchen einseitigen Systemen.

Nimmt man den Schnitt ein wenig links von AB vor (siehe Fig. 10), so wird der Flüssigkeitszweig des Dreiphasenstreifens BLG noch geschnitten; auf der damit im Schnitte korrespondierenden Dreiphasenlinie liegt also der Flüssigkeitspunkt (N), natürlich auch der Dampfpunkt (Z). Erwärmt man die Mischung, die mit diesem Schnitte übereinstimmt, unter Dreiphasendruck, so wird man sehen, dass bei einer bestimmten Temperatur die Verbindung AB, welche bis jetzt, weil die Lösung gesättigt ist, Bodenkörper ist, sich transformiert in Lösung und B-fest. In Fig. 11, dem Schnitte für diese Mischung, gilt jene Temperatur für den Punkt 0, also den Schnittpunkt der Dreiphasenlinie $ABLG$ und der Dreiphasenlinie BLG. Wird nun der Dampf bei etwas höherer Temperatur ganz komprimiert, so erreicht man den Dreiphasenstreifen $AB + B + L$, wie aus der Figur ersichtlich.

Ein Schnitt ein wenig rechts vom Eutektikum $A + AB$ (siehe Fig. 10) trifft die Flüssigkeitslinie des Dreiphasenstreifens $AB + L + G$. Der Flüssigkeitspunkt (N) in diesem P - T - Schnitte (Fig. 12) liegt also nun auf dieser Dreiphasenlinie. Die Flüssigkeitslinie für BLG liegt nun ganz rechts von dem Schnitte, und in diesem kann also das Gebiet für $B + L$ nicht vorkommen; deshalb ist auch die Dreiphasenlinie $AB + B + L$ weggefallen. Diese drei können nur nebeneinander existieren, wenn es auch Dampf gibt; wird der Dampf komprimiert, so löst sich zugleich der feste Stoff, und man kommt in das Flüssigkeit-Dampfgebiet, siehe die Figur.

Fig. 12.

Trifft der P-T-Schnitt die Flüssigkeitslinie von ALG, so ändert sich Fig. 12 nur wenig. Es wird eine Dreiphasenlinie für ALG erscheinen, auf deren Ende der Flüssigkeitspunkt liegt; siehe Fig. 3.

Bei Systemen mit Übergangspunkten infolge des grossen Unterschieds der Flüchtigkeit der Komponenten, namentlich bei Salz—Wassersystemen, lässt sich in besondern Fällen erwarten, dass auf der Dreiphasenlinie Salz—Flüssigkeit—Dampf in der Gegend der kritischen

Temperatur des Wassers Lösung und Dampf identisch werden, mit andern Worten, die Dreiphasenlinie einen kritischen Endpunkt besitzt. Für die dadurch in den *P-T*-Schnitten verursachten Modifikationen siehe die Publikationen von van der Waals[1]) und Scheffer[2]).

Untersuchen wir schliesslich den Fall, dass die Schmelzlinie von *B* unter Temperaturerhöhung nach geringern Konzentrationen verläuft, dann nimmt ohne Komplikation die Dreiphasenlinie ein Ende im kritischen Endpunkte. Betrachten wir nun einen Durchschnitt für dieselbe Konzentration, für welche Fig. 11 gilt, dass er nämlich die Flüssigkeitslinie von *AB* nicht trifft, so kann wegen des Zurücklaufens der Schmelzlinie von *B* die Flüssigkeitslinie dieses Dreiphasenstreifens ebensowenig geschnitten werden. Im Durchschnitte kommt dann im Gegensatz zu Fig. 11 ein Flüssigkeitspunkt nicht mehr vor, also auch keine homogene Flüssigkeit. Die Dreiphasenlinie geht zum kritischen Endpunkte, wo sie plötzlich endet; nach höhern Drucken erstreckt sich das Gebiet für *B*-fest + Flüssigkeit, nach niedrigern Drucken für *B*-fest + Dampf; beim kritischen Endpunkte gehen diese beiden Terrains kontinuierlich ineinander über.

Trifft der Schnitt jedoch die Schmelzlinie von *AB*, so findet man auf der Dreiphasenlinie *ABLG* ebenso wie in Fig. 12 einen Flüssigkeitspunkt; aber nun wird auch die rückläufige Schmelzlinie von *B* geschnitten, folglich liegt auch auf dieser Dreiphasenlinie ein Flüssigkeitspunkt.

Fig. 13.

Der *P-T*-Schnitt wird also die Form der Fig. 13 haben. Das Gebiet für Flüssigkeit und Dampf liegt ganz isoliert; *p* ist der kritische Endpunkt der Dreiphasenlinie *BLG*.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Raumfigur dargestellt für den Fall, dass die Komponenten eine feste Verbindung bilden, welche in Flüchtigkeit zwischen den Komponenten liegt, und unter der Voraussetzung, dass weder Mi-

---

[1]) Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam, 28. Nov. 1903.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 214 (1910).

schung in dem festen, noch Entmischung im flüssigen Zustande möglich ist, und die Flüchtigkeit der flüssigen Mischungen mit dem Gehalte an einer der Komponenten kontinuierlich abnimmt. An der einfachen Raumfigur Bakhuis Roozebooms und an der Raumfigur für die Verbindung wurden die *P-T*-Durchschnitte vollständig untersucht, auch für den Fall, dass die Verbindung statt eines Schmelzpunkts einen Übergangspunkt hat, und dass die Schmelzlinie der zweiten Komponente rückläufig wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. A. Smits auch an dieser Stelle herzlichen Dank zu sagen für seine liebenswürdige Förderung.

Anorg.-chem. Laboratorium
der Universität Amsterdam.

Über den Dampfdruck und über die integrale Lösungswärme der gesättigten Lösungen.

Von

Alexander Speranski.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 11.)

In meiner ersten Mitteilung[1]) habe ich gezeigt, erstens dass für die Dampfspannungen der gesättigten wässerigen Lösungen von $NaCl$, KCl, $NaNO_3$, $MgCl_2 . 6H_2O$, Resorcin, Weinsäure die Formel Betrands $p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$ anwendbar ist, wo k und λ die Konstanten sind, zweitens dass die Konzentration der gesättigten Lösung mit der Spannung des Dampfs durch die Formel $\lg p = a \lg C + b$ verbunden ist, wo C die auf 100 g der Lösung bezogene Konzentration bedeutet. In vorliegender Arbeit will ich die Anwendbarkeit der Formel auf andere Lösungen, sowohl wässerige als auch nichtwässerige, betrachten, und eine Folgerung zeigen, welche über die integrale Lösungswärme der gesättigten Lösungen auf Grund der von mir erhaltenen Werte der Dampfspannungen machen darf.

Die Dampfspannung der gesättigten wässerigen Lösungen.

Die Methode besteht in der Bestimmung mittels Tensimeter von Bremer-Frowein der Differenz zwischen der Dampfspannung des reinen Wassers und der der gesättigten Lösung. Diese Methode ist in meiner ersten Mitteilung beschrieben[2]). Die Bertrandsche Formel zeigt uns, dass die Grösse $\frac{dp}{dt}$ mit der Temperatur zunimmt, während zu erwarten wäre, dass bei Substanzen, deren Löslichkeit mit der Temperatur wächst, bei starken Konzentrationen die Verminderung der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 519 (1910).

[2]) Die ausführliche Beschreibung neben dem ganzen zahlenmässigen Material findet man in meiner Arbeit: „Untersuchungen über die Dampfspannungen der gesättigten Lösungen", Kiew 1910 (russisch).

Grösse $\frac{dp}{dt}$ und sogar der Wechsel der Zeichen dieser Grösse beobachtet wird. Roozeboom hat das wirklich für $CaCl_2 . 6H_2O$ festgestellt; bei grossen Konzentrationen nimmt die Dampfspannung der gesättigten Lösungen mit zunehmender Temperatur ab, da die durch Steigerung der Temperatur bedingte Vergrösserung der Spannung kleiner als die durch wachsende Konzentration bedingte Abnahme derselben ausfällt. Bei meinen Bestimmungen konnte ich nur für die Lösungen von $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ die Verminderung der Grösse $\frac{dp}{dt}$ mit der Temperatur bemerken. Mit Hilfe der Zahlen von Roozeboom habe ich gefunden, dass die Bertrandsche Formel sogar zu den Lösungen von $CaCl_2 . H_2O$ bei Temperaturen von 175·5 bis 205°, ungeachtet der grössten Löslichkeit dieses Salzes, anwendbar ist. Die Differenz zwischen den berechneten Werten von p und den von Roozeboom gefundenen übertrifft nicht 1·2°/₀. Die Formel ist auch für die Lösungen von $CaCl_2 . 4H_2O\alpha$ bei 20 bis 40° und für die von $CaCl_2 . 4H_2O\beta$ bei 20 bis 35° anwendbar. Sogar für die Lösungen von KNO_3, bei welchem die Löslichkeit mit der Temperatur sich ausserordentlich vergrössert, gab die Bertrandsche Formel ganz brauchbare Zahlen. Meine Untersuchung über die Lösungen von C_6H_6 und $CHCl_3$ hat die Anwendbarkeit der Formel $p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^n$ auch zu den nichtwässerigen Lösungen gezeigt. Man kann also behaupten, dass die von Roozeboom für gesättigte Lösungen von $CaCl_2 . 6H_2O$ beobachtete Verminderung der Dampfspannung mit der steigenden Temperatur als eine ausserordentliche Erscheinung bei den Temperaturen, die 70° nicht übertreffen, zu betrachten ist.

Der Kürze wegen führe ich hier nicht alle von mir erhaltenen Werte an, und für einige Substanzen will ich mich darauf beschränken, zu zeigen: 1. die Grenzen der Temperatur, zwischen welchen die Dampfspannungen bestimmt wurden, 2. die erhaltenen Grössen $\lg k$ und λ der Formel $p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$ und 3. die Grenze der Veränderung der Grösse $\frac{p}{P}$, wo p die Dampfspannung in Millimetern Quecksilber der gesättigten Lösung und P die des reinen Wassers bei derselben Temperatur bedeuten. Wie bekannt:

$$\frac{d \ln \frac{p}{P}}{dT} = \frac{-l}{RT^2},$$

wo l die Grösse, welche der integralen Lösungswärme bei der Bildung

der gesättigten Lösung in 18 g des Wassers gleich ist. Die Formel zeigt uns, dass, wenn bei der Verdampfung der gesättigten Lösung die aufgelöste Substanz mit der Entwicklung der Wärme auskristallisiert, oder, mit andern Worten, wenn bei der Bildung der gesättigten Lösung die Wärme absorbiert wird, so wird die Grösse $\frac{p}{P}$ mit der Temperatur sich verkleinern.

Tabelle 1.

	t^0	λ	$\lg k$	$\frac{p}{P}$
$BaCl_2 . 2H_2O$	26·45—53·65	77·44	7·86246	0·9040—0·8791
$K_2Cr_2O_7$	30·06—54·75	77·407	7·89408	0·9748—0·9499
Oxalsäure	39·8 —48·21	75·889	7·747075	0·9500—0·9308
Bernsteinsäure	30·48—61·4	77·25	7·883834	0·9864—0·9491
$CaCl_2 . H_2O$[1]	175·5 —205	69·832	6·60038	0·124 —0·115
$CaCl_2 . 4H_2O\alpha$[1]	20—40	57·952	5·4617	0·273 —0·188
$CaCl_2 . 4H_2O\beta$[1]	20—35	65·3	6·02697	0·205 —0·173
$KClO_3$	40—57·8	77·62	7·914648	0·9681—0·9518

Für $KClO_3$ wurden auch die Siedepunkte unter vermindertem Druck bestimmt. Die für die Temperaturen von 62·28 bis 74·45^0 erhaltenen Spannungen stimmen ganz gut mit den nach der Formel berechneten überein.

KNO_3.

Die Versuche wurden in zwei Apparaten ausgeführt:

	t^0	λ	$\lg k$	$\frac{p}{P}$
1. Apparat	28·63—45·6	75·07	7·64375	0·9219—0·8733
2. Apparat	45·58—55·3	74·81	7·617835	0·8710—0·8372

Für die Beurteilung des Genauigkeitsgrads der Bestimmungen stelle ich die Spannungen, die nach der ersten und nach der zweiten Formel berechnet sind, für die Temperaturen von 10 bis 60^0 zusammen.

Tabelle 2.

t^0	1. Formel	2. Formel
10	8·91	8·93
20	16·45	16·44
30	28·95	28·90
40	48·88	48·63
50	79·49	78·88
60	124·9	123·83

$Na_2S_2O_3 . 5H_2O$.

Die Versuche wurden in drei Tensimetern ausgeführt. Im ersten Apparate wurden folgende Resultate erhalten:

[1]) Nach Versuchen von Roozeboom [Zeitsch. f. physik. Chemie 4, 31 (1889)].

t^0	λ	$\lg k$	$\frac{p}{P}$
24·4—39·2	63·61	6·481285	0·7642—0·6472

Da dank geringer Dampfspannung der Lösung die Bestimmungen bei höhern Temperaturen mit α-Bromnaphtalin als Manometerflüssigkeit nicht ausführbar waren, so wurde ein Tensimeter mit Quecksilber als Manometerflüssigkeit eingerichtet. Bei einer Temperatur von 39·2° zeigte es $P - p = 18{\cdot}43$, $p = 34{\cdot}22$ ein Wert, welcher dem bei derselben Temperatur mit Bromnaphtalin erhaltenen Werte 34·08 naheliegt. Mit diesem Tensimeter gelang es, nur eine Bestimmung auszuführen. Mit dem dritten Tensimeter, auch mit Quecksilber, waren die Bestimmungen für Temperaturen von 42·7 bis 58·2° ausgeführt, d. h. bei Temperaturen, welche höher und niedriger als der Zersetzungspunkt des Hydrats $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ liegen.

Tabelle 3.

t^0	$P-p$	P	p'	$\frac{p}{P}$	p''
42·7	24·4	39·03		0·6146	39·36
46·9	35·54	43·29		0·5491	46·45
48·3	46·55	38·08	—	0·4499	
52·15	56·74	45·78	45·72	0·4465	
56·6	70·83	56·32	56·03	0·4428	
58·2	77·0	60·16	—	0·4386	

$\lambda = 75{\cdot}454$, $\lg k = 7{\cdot}3934$.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, liegen die Werte p', welche nach der Bertrandschen Formel bei $\lambda = 75{\cdot}454$ und $\lg k = 7{\cdot}3934$ berechnet sind, sehr nahe den Grössen p für die Temperatur oberhalb des Zersetzungspunkts des Hydrats $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$. Zu den Grössen p für 42·7 und 46·9° passen sie nicht; ebenso auch die Grössen p'', die bei $\lambda = 63{\cdot}61$ und $\lg k = 6{\cdot}481285$ berechnet sind, passen nicht zu diesen Grössen. Man muss in Betracht ziehen, dass die Dampfspannung bei 42·7 und 46·9° grösser als die Dampfspannung bei höherer Temperatur 48·3° ist. Der Gang der Veränderung der Grösse p mit der Temperatur ist auf der Figur S. 90 dargestellt. Die Linie CD entspricht der Spannung der Lösung, welche bei der Zersetzung des Hydrats $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ gebildet wurde; es ist wahrscheinlich, dass hier eine Lösung vom Hydrat $Na_2S_2O_3 . 2H_2O$ vorliegt.

Na_2CO_3.

In den Lösungen von Natriumcarbonat kommt uns ein ziemlich verwickelter Fall der Veränderung der Dampfspannung mit der Temperatur vor. Die Schwierigkeit hängt von der Fähigkeit des Na_2CO_3 ab, die

Hydrate zu geben, welche leicht übergekühlt werden können. Damit erklärt sich auch, dass man nicht Anfangsspannung erhält, wenn man die Lösung erwärmt und nachher bis auf die ursprüngliche Temperatur abkühlt. Darum sind die Zahlenangaben so geordnet, wie sie bei den Versuchen erhalten wurden, und nicht in der Reihenfolge der zunehmenden Temperatur. Die Versuche waren in drei Tensimetern ausgeführt.

Apparat 1.

In das Tensimeter war die Lösung von $Na_2CO_3 . 10 H_2O$ eingeführt, welche nach dem Erwärmen wieder bis zur Kristallisation abgekühlt wurde.

Tabelle 4.

Nr.	t°	$P-p$	p	p_1	$\frac{p}{P}$
1	28·1	3·705	24·56	24·65	0·8689
2	29·1	4·28	25·68	25·80	0·8572
3	30·07	4·97	26·71	26·91	0·8432

Die Temperatur war bis auf 36·5° erhöht und bis auf 29·95° herabgesetzt. Während bei den Versuchen 1 bis 3 die Menge der Kristalle im Kügelchen des Tensimeters sehr gross war, war sie in den darauffolgenden drei Versuchen sehr klein.

Nr.	t^0	$P-p$	p	p_1	$\frac{p}{P}$
4	29·95	5·46	25·99	25·99	0·8263
5	27·95	4·55	23·47	23·45	0·8375
6	25·1	3·47	20·22	20·21	0·8533

Apparat 2.

In das Tensimeter wurde die pulverisierte Soda eingeführt. Nach dem Einschmelzen des Tensimeters war in Kügelchen mit Soda das Wasser aus anderm Kügelchen überdestilliert; das war durch Abkühlung des Kügelchens mit Schnee erreicht.

Tabelle 5.

Nr.	t^0	$P-p$	p	p_1	$\frac{p}{P}$
7	24·05	1·955	20·30	20·46	0·9121
8	25·55	2·39	21·94	—	0·9018
9	27·0	3·04	23·74	23·46	0·8854
10	28·05	3·57	24·61	24·60	0·8731
11	28·85	4·01	25·51	—	0·8643
12	29·9	4·72	26·65	26·74	0·8495

Apparat 3.

Es wurde die verwitterte, pulverisierte Soda in das Tensimeter eingeführt. Das Lösungsmittel war wie im vorigen Versuch eingeführt, aber in kleinerer Menge.

Tabelle 6.

Nr.	t^0	$P-p$	p	p_2	p_3	$\frac{p}{P}$
13	29·9	5·38	25·99	25·92		0·8285
14	33·73	7·82	31·14	31·42		0·7992
15	35·0	8·73	33·09	33·43		0·7991
16	36·0	9·32	34·93		—	0·7893
17	39·14	10·94	41·54		41·72	0·7914
18	41·89	12·38	48·39		48·54	0·7962
19	43·9	13·43	54·11		54·12	0·8011
20	46·1	14·87	60·80		60·82	0·8034
21	47·9	15·92	67·02		66·84	0·8080
22	49·95	17·59	74·35		—	0·8087
23	26·1	3·66	21·48	21·29		0·8545
24	28·0	4·44	23·96	23·50		0·8419
25	29·9	5·30	26·07	25·92		0·8309

Die Zahlen der Tabellen 4 und 5, die mit p_1 bezeichnet sind, sind nach der Bertrandschen Formel bei $\lambda = 64{\cdot}55$ und $\lg k = 6{\cdot}63138$ berechnet; die letzten Grössen sind nach den Ergebnissen der Versuche 8 und 11 berechnet. Die Zahlen, die unter dem Zeichen p_2 stehen, sind bei $\lambda = 71{\cdot}32$, $\lg k = 7{\cdot}243524$ berechnet; die letzten Grössen sind den Ergebnissen der Versuche 4 und 6 entnommen. Die Zahlen, die unter dem Zeichen p_3 stehen, sind bei $\lambda = 80{\cdot}54$ und $\lg k = 8{\cdot}10063$ berechnet, die letzten Grössen sind aus den Versuchen 16 und 22 erhalten. Die erhaltenen Dampfspannungen können durch drei Linien dargestellt werden. Auf der ersten liegen die bei den Versuchen 1—3, 7—12 gefundenen Spannungen. Dieser Linie entsprechen die Grössen p_1. Sie ist beinahe eine gerade Linie. Die zweite Linie entspricht den Versuchen 4—6, 13—15, 23—25. Dieser Linie werden die Grössen p_2 entsprechen. Die dritte Linie entspricht den Versuchen 16—22. Das ist die Linie der Grösse p_3.

Die Existenz von drei Kurven wird auf folgende Weise erklärt. Kestner[1]) zeigte, dass bei den Temperaturen unterhalb 31·9° ein Hydrat $Na_2CO_3 . 10H_2O$ beständig ist; dieses Hydrat hatte ich bei den Versuchen, welche der ersten Spannungskurve entsprechen, unter den Händen. Bei 31·9° findet ein Übergang des $Na_2CO_3 . 10H_2O$ in eine von Löwel mit β bezeichnete Form des Heptahydrats statt. Bei 38·9° entsteht aus $Na_2CO_3 . 7H_2O\beta$ ein Monohydrat $Na_2CO_3 . H_2O$. Die mit $Na_2CO_3 . 7H_2O\beta$ gesättigte Lösung kann überkühlt werden und geht dabei nicht in eine mit $Na_2CO_3 . 10H_2O$ gesättigte Lösung über. Einen solchen Fall haben wir bei den Versuchen 4, 5 und 6. In dritter Reihe der Versuche 13—15, 23—25 (Tabelle 6) haben wir wahrscheinlich wieder das Hydrat $Na_2CO_3 . 7H_2O\beta$ vor uns, welches anfangs durch die Verwitterung der Soda sich bildete und am Ende durch Überkühlung der erwärmten Lösung. Da die Lösung des Monohydrats auch überkühlt werden kann, so könnte man denken, dass bei den Versuchen 4—6 und 23—25 wir das Monohydrat haben. Dass das nicht der Fall ist, sieht man aus dem Gange der Veränderung der Grösse $\frac{p}{P}$. Diese Grösse für die Lösungen, die im Gleichgewichte mit $Na_2CO_3 . H_2O$ — die Versuche 16—22 — stehen, nimmt, obwohl schwach, mit steigender Temperatur zu, während bei den Versuchen 4—6, 23—25 sie mit steigender Temperatur abnimmt. Die Schnittpunkte der Dampfspannungskurven entsprechen den Übergangspunkten der Hydrate. Da aber die Spannungskurven unter sehr schiefen Winkeln sich schneiden,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie. **39**, 641 (1902.)

so ist es unmöglich, die Übergangspunkte mittels Dampfspannungskurven genau zu berechnen.

$CuCl_2 . 2H_2O$

Lescoeurs[1]) gibt für die gesättigten Lösungen dieses Salzes folgende Zahlen:

t	p	t	p
10	4·8 mm	65	159 mm
20	9·8 „	70	198 „
40	41·5 „	80	301 „
60	125·0 „		

Ich berechnete nach diesen Angaben das Verhältnis $\frac{p}{P}$ und erhielt die Grössen, welche mit der Temperatur wachsen von 0·5237 bis 0·850. Man würde daraus den Schluss ziehen, dass die integrale Lösungswärme negativ ist, d. h. bei der Auflösung bis auf Sättigung die Wärme sich entwickelt; indessen haben die Untersuchungen von van Deventer und van der Stadt gezeigt, dass integrale Lösungswärme für $CuCl_2 . 2H_2O$ positiv ist. Um diesen Widerspruch zu erklären, habe ich die Dampfspannungen der gesättigten Lösungen von $CuCl_2 . 2H_2O$ bestimmt.

Von mir sind folgende unter p stehende Werte erhalten:

t	p	p^1	$\frac{p}{P}$	
22·4	13·70	—	0·6800	
25·0	15·97	15·97	0·6732	$\lg \varkappa = 8·789$
28·35	19·42	19·40	0·6771	$\lg \lambda = 3·35421$
30·35	21·76	21·74	0·6759	
35·95	29·71	29·66	0·6734	
37·8	32·75	32·79	0·6710	
38·4	33·86	33·45	0·6714	
40·45	37·78	—	0·6711	

Als Interpolationsformel habe ich hier nicht die gewöhnliche Bertrandsche Formel, sondern die Formel $p = \varkappa 10^{\frac{-\lambda}{T}}$, wo λ und $\varkappa$ die Konstanten sind, angewendet. Diese Formel ist viel bequemer für die Berechnung, als die gebräuchliche Bertrandsche Formel, aber sie ist nicht für alle Lösungen so gut wie die gewöhnliche Formel anwendbar. Die Werte, die nach der Formel $p = \varkappa 10^{\frac{-\lambda}{T}}$, berechnet sind, sind unter p_1 gestellt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den durch den Versuch erhaltenen Grössen sehr gut.

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] 2, 78 (1894).

Die Grösse $\frac{p}{P}$ nimmt mit der Steigerung der Temperatur ab, obgleich diese Verminderung klein ist. Der Gang der Veränderung $\frac{p}{P}$ entspricht also dem, was auf Grund der Versuche von van Deventer zu erwarten war. Die Bestimmungen bei höhern Temperaturen mit Bromnaphtalin als Manometerflüssigkeit zu machen, konnte ich nicht, da die Länge des Manometers ungenügend war.

Über die integrale Lösungswärme.

Bei der Berechnung der osmotischen Arbeit nach der Grösse $RT \ln \frac{P}{p}$, wo P die Dampfspannung des reinen Wassers und p die der gesättigten Lösung bedeuten, bemerkte ich bei allen Lösungen einen solchen Gang der Veränderung der Grösse $T \ln \frac{P}{p}$ mit der Temperatur, dass wenn man auf die Ordinatenachse die Grössen $T \ln \frac{P}{p}$ und auf die Abszissenachse die Temperaturen aufträgt, so man zuerst eine zu der Temperaturachse konvexe Kurve erhält, die weiter in die gerade Linie übergeht. In den unten angeführten Tabellen äussert sich solcher Gang der Veränderung der Grösse $T \ln \frac{P}{p}$ mit der Temperatur folgendermassen: die den Temperaturdifferenzen in 10° entsprechende Differenzen D der Grössen $T \ln \frac{P}{p}$ nehmen zuerst zu, um später beinahe konstant zu werden. Die Beständigkeit der Grössen D tritt bei den Substanzen mit grosser Löslichkeit bei niedrigern Temperaturen ein, als bei den Substanzen mit kleinerer Löslichkeit.

Tabelle 7.

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
	Oxalsäure.		
40	0·052177	16·33	
			7·64
50	0·074213	23·97	
			7·96
60	0·095878	31·93	
			7·92
70	0·116171	39·85	
			7·67
80	0·134626	47·52	
	Bernsteinsäure.		
60	0·046029	15·33	
			4·17
70	0·056858	19·50	
			3·83
80	0·066103	23·33	
			4·21
90	0·075861	27·54	

Weinsäure.

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
20	0·093175	27·30	
			23·85
30	0·168808	51·15	
			24·65
40	0·242165	75·80	
			24·91
50	0·309562	99·99	
			24·24
60	0·373054	124·23	
			23·83
70	0·431663	148·06	
			23·80
80	0·486845	171·86	

Resorcin.

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
10	0·04923	13·932	
			23·226
20	0·12682	37·158	
			24·115
30	0·20222	61·273	
			24·911
40	0·27535	86·184	
			25·109
50	0·34456	111·293	
			24·764
60	0·40858	136·056	

KCl.

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
10	0·09183	25·988	
			8·938
20	0·1192	34·926	
			10·7
30	0·15058	45·626	
			11·415
40	0·18224	57·041	
			12·204
50	0·21438	69·245	
			11·944
60	0·24381	81·189	

KNO_3.

Die Grösse p berechnet nach der Formel 1 der Tabelle 2.

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
10	0·02816	7·969	
			8·27
20	0·055435	16·242	
			9·83
30	0·08605	26·073	
			10·70
40	0·11750	36·777	
			11·04
50	0·14803	47·814	
			11·22
60	0·17728	59·034	

Die Grösse p berechnet nach der Formel 2 der Tabelle 2.

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
10	0·02497	8·068	
			8·421
20	0·05628	16·489	
			10·084
30	0·08770	26·572	
			11·765
40	0·12249	38·338	
			11·843
50	0·15567	50·281	
			11·679
60	0·18607	61·960	

$CaCl_2 . H_2O$.

Nach den Zahlen von Roozeboom.

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
180	2·11534	958·2	
			16·7
185	2·12861	974·9	
			14·6
190	2·13721	989·5	
			14·9
195	2·14611	1004·4	
			15·1
200	2·15549	1019·5	
			14·0
205	2·16205	1033·5	

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
	$NaNO_3$.		
20	0·285811	83·74	
30	0·317235	96·12	12·38
40	0·35213	110·21	14·09
50	0·38338	123·83	13·62
60	0·413028	137·54	13·71
70	0·44170	151·50	13·96
80	0·46764	165·08	13·58
	$KClO_3$.		
40	0·031964	10·00	
50	0·039724	12·83	2·83
60	0·047493	15·81	2·98
70	0·055214	18·94	3·13
80	0·062502	22·06	3·12
	$K_2Cr_2O_7$.		
40	0·034539	10·81	
50	0·043795	14·15	3·34
60	0·053752	17·90	3·75
70	0·062854	21·56	3·66
80	0·071408	25·21	3·65
	$BaCl_2 . 2H_2O$.		
20	0·098701	28·92	
30	0·104336	31·61	2·69
40	0·11391	35·65	4·04
50	0·122821	39·67	4·02
60	0·132432	44·10	4·43
70	0·141534	48·55	4·41
80	0·14974	52·86	4·31
	$Na_2CO_3 . H_2O$.		
40	0·22818	71·42	
50	0·20993	67·81	3·61
60	0·19421	64·67	3·14
70	0·18028	61·84	2·83
80	0·16662	58·82	3·02

Bei den Lösungen von $Na_2CO_3 . H_2O$, das negative Lösungswärme hat, geht die Grösse $T \ln \frac{P}{p}$ mit steigender Temperatur ab.

Von einem Punkte also, verschieden für die verschiedenen Substanzen, kann man die Veränderung der Grössen $T \ln \frac{P}{p}$ mit der Temperatur durch die Formel $T \ln \frac{P}{p} = aT + b$ annähernd ausdrücken. Daraus folgt:

$$\ln \frac{P}{p} = a - \frac{b}{T}.$$

Aber die Veränderung der Grösse $\ln \frac{P}{p}$ mit der Temperatur ist mit der Lösungswärme verbunden. Für reines Wasser hat man:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{Q}{RT^2},$$

für die gesättigte Lösung:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q - l}{RT^2},$$

wo Q die Verdampfungswärme eines Mols des Wassers und l die integrale Lösungswärme der für Sättigung erforderlichen Menge des Salzes in 18 g Wasser bedeuten. Subtrahiert man die zweite Gleichung aus der ersten, so erhält man:

$$\frac{d \ln \frac{P}{p}}{dT} = \frac{l}{RT^2}. \tag{1}$$

Differenziert man die Gleichung:

$$\ln \frac{P}{p} = a + \frac{b}{T},$$

so bekommt man:

$$d \ln \frac{P}{p} = \frac{-b\, dT}{T^2},$$

daraus:

$$\frac{d \ln \frac{P}{p}}{dT} = \frac{-b}{T^2}. \tag{2}$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) erhält man:

$$\frac{-b}{T^2} = \frac{l}{RT^2}, \quad \text{daraus:} \quad l = -bR.$$

Da b und R konstant sind, so folgt daraus, dass die integrale Lösungswärme l eine Konstante ist oder eine Grösse, die sich mit der Temperatur nur wenig ändert, trotz der Vergrösserung der für die Sättigung der 18 g Wasser erforderlichen Salzmenge[1]).

Es war interessant, diese Folgerung mittels der Angaben der Thermochemie zu kontrollieren. Man findet aber in der Literatur nur wenige Werte, welche für die Berechnung der integralen Lösungswärme der gesättigten Lösung brauchbar sind. Unter diesen scheinen mir die Angaben von Bindel[2]) für die Lösungswärme und Wärmekapazität der übersättigten Lösungen am geeignetsten zu sein. Aus den Substanzen, welche von mir untersucht sind, findet man bei Bindel die

[1]) Vgl. van 't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 271 (1903).

[2]) Wied. Ann. 50, 370 (1890).

Angaben nur für $KClO_3$. Diese Angaben habe ich benutzt. Bei der Auflösung 1 Mol $KClO_3$ in n Molekülen des Wassers werden bei 20° folgende Mengen der Wärme absorbiert:

n	50	40	30	20
Kalorien	6417	6283	6166	6008·

Die molekulare Wärmekapazität der Lösungen wird durch die Formel $K = 17{\cdot}8\ n - 20$ ausgedrückt; nach dieser Formel habe ich die molekulare Wärmekapazität für die bei 50—100° gesättigten Lösungen erhalten und aus der molekularen Wärmekapazität die spezifische S berechnet. Durch Interpolation und Extrapolation habe ich die molekulare Lösungswärme L bei 20° für die bei 60—100° gesättigten Lösungen erhalten; dividiert man L durch n, der Zahl der Moleküle des Wassers, in welchen ein Molekül $KClO_3$ gelöst ist, so erhält man l_{20}, die Wärme, welche absorbiert würde, wenn bei 20° in 18 g Wasser so viel Gramm $KClO_3$ gelöst würden, wie es für die Sättigung bei 60 bis 100° erforderlich ist. Um l_t bei 60—100° zu berechnen, benutzt man das Gesetz von Kirchhoff. Die spezifische Wärmekapazität des festen $KClO_3$ ist 0·194. Bezeichnet man die Anzahl der Gramme $KClO_3$ in 18 g Wasser durch g, so ist bei 60°:

$$l_{20} + (18 + g_{60})\, S_{60}\, (60 - 20^0) = 18\,(60 - 20^0) + \\ + g_{60} \,.\, 0{\cdot}194\, (60 - 20^0) + l_{60}\,.$$

Die so erhaltenen Werte der integralen Lösungswärme sind in der Tabelle 8 durch l_t bezeichnet.

Tabelle 8.

t	60°	70°	80°	90°	100°
n	26·18	20·94	17·18	14·33	12·15
g	4·68	5·85	7·13	8·55	10·08
L	6106	6023	5963	5918	5888
l_{20}	233·2	287·6	347·1	413	484·2
S	0·751	0·706	0·662	0·618	0·575
l_t	158·3	173·1	182	185·3	179·9

Wie man sieht, sind die Werte l_t veränderlich, aber diese Veränderung ist viel kleiner als die der Mengen des gelösten Salzes; während die Löslichkeit bei dem Erwärmen von 70 bis 100° sich beinahe verdoppelt, ändert sich die integrale Lösungswärme nur auf 7 %. Wenn man nach den Grössen $\ln \frac{P}{p}$ für 70 und 80° die Grösse b der Formel:

$$T \ln \frac{P}{p} = aT + b$$

berechnet, so bekommt man $b = -88{\cdot}2$, daraus $l = 175$ kal., eine Zahl, welche dem Mittel aus den Werten l_t für $t = 60 - 80^0$-Temperaturen, bei welchen der geradlinige Gang der Grössen $T \ln \frac{P}{p}$ beginnt, sehr nahe ist. Für $NaNO_3$ und KCl gibt Winkelmann[1]) die Formeln, welche die Abhängigkeit der Lösungswärme und der Wärmekapazität der Lösungen von der Konzentration ausdrücken. Obgleich diese Formeln für die Konzentrationen, welche von den gesättigten weit entfernt sind, abgeleitet sind, habe ich sie für die Berechnung der Grössen l benutzt. Dabei habe ich aber die Werte erhalten, welche von den nach der Formel $\ln \frac{P}{p} = aT + b$ berechneten stark abweichen.

Die Löslichkeitskurve und der Zusammenhang der Löslichkeit und der Dampfspannung.

In meiner ersten Mitteilung habe ich die Anwendbarkeit der Formel $\lg p = a \lg C + b$ zu den sechs Substanzen gezeigt. In dieser Formel bedeuten C die in Grammen auf 100 g der Lösung ausgedrückte Löslichkeit, p die Dampfspannung der gesättigten Lösung, a und b die Konstanten. Ich machte schon damals darauf aufmerksam, dass diese Formel aus der Annahme abgeleitet werden kann, dass die Löslichkeit C mit der Temperatur nach der Kurve sich ändert, zu welcher die Bertrandsche Formel:

$$C = G\left(\frac{T - l}{T}\right)^n,$$

wo G, l und n die Konstanten sind, anwendbar ist.

In folgenden Tabellen bedeutet S die Löslichkeit der wasserfreien Substanzen in 100 g Wasser; diese Zahlen entnahm ich aus Landolts Tabellen und Seidells Solubilities. C die Löslichkeit in 100 g der Lösung. Für die Berechnung der Grösse p dienten die Formeln der Tabelle 1.

Tabelle 9.

$BaCl_2$.

t	p	S	C	C_1	C_2
0	4·155	31·6	24·0	23·34	23·43
10	8·31	33·3	24·98	24·84	24·87
20	15·75	35·7	26·30	—	—
30	28·42	38·2	27·64	27·72	27·70
40	49·05	40·7	28·92	29·12	29·09
50	81·35	43·6	30·36	30·47	30·43

[1]) Pogg. Ann. **149**, 1 (1873).

t	p	S	C	C_1	C_2
60	130·34	46·4	31·69	31·78	31·76
70	202·33	49·4	33·06	—	—
80	305·32	52·4	34·38	34·30	34·34
90	448·6	55·6	35·73	35·51	35·57
100	644·4	57·8	36·62	36·67	36·80

C_1 ist nach der Formel $\lg p = a \lg C + b$ berechnet, $a = 11·15965$, $b = -14·648796$.

C_2 ist nach der Bertrandschen Formel berechnet, $n = 30$, $l = 14·61$, $\lg G = 2·08639$.

$KClO_3$.

t	p	S	C	C_1	C_2
0	4·47	3·3	3·19	—	—
10	8·97	5·0	4·76	4·68	4·69
20	17·04	7·1	6·63	6·66	6·68
30	30·78	10·1	9·17	9·21	9·25
40	53·24	14·5	12·66	12·45	12·48
50	88·40	19·7	16·46	—	—

C_1 ist nach der Formel $\lg p = a \lg C + b$ bei $a = 1·81859$, $b = -0·265739$ berechnet.

C_2 ist nach der Bertrandschen Formel berechnet, $n = 20$, $l = 97·137$, $\lg G = 4·32351$.

Bernsteinsäure.

t	p	S	C	C_1	C_2	C_3
0	4·58	2·8	2·72	2·62	—	—
10	9·15	4·51	4·31	4·19	4·29	4·31
20	17·29	6·89	6·45	—	6·54	6·58
25	23·33	8·06	7·47	7·91	7·99	8·04
30	31·12	10·58	9·57	9·62	9·69	9·74
40	53·62	16·21	13·94	13·92	13·96	14·00
50	88·83	24·42	19·61	—	—	—

C_1 ist nach der Formel $\lg p = a \lg C + b$, bei $a = 1·471775$, $b = +0·0463443$.

C_2 ist nach der Bertrandschen Formel berechnet bei $n = 50$, $l = 56·44$, $\lg G = 5·462464$.

C_3 ist auch nach der Bertrandschen Formel berechnet bei $n = 35$, $l = 74·47$, $\lg G = 5·27597$.

Oxalsäure.

t	p	S	C	C_1	C_2
0	4·6	3·45	3·33	3·27	—
10	9·165	5·55	5·26	5·24	5·27
20	17·28	8·78	8·07	—	8·03
30	30·69	13·77	11·91	11·94	11·89
40	52·18	21·15	17·46	17·13	17·11
50	85·40	31·53	23·97	—	—

C_1 ist nach der Formel $\lg p = a \lg C + b$, bei $a = 1{\cdot}467639$, $b = -0{\cdot}0933825$.

C_2 ist nach der Bertrandschen Formel bei $n = 50$, $l = 56{\cdot}345$, $\lg G = 5{\cdot}54227$ berechnet.

Wie aus den Tabellen zu sehen ist, geben beide Formeln gute Resultate; aber ich muss darauf aufmerksam machen, dass die Formeln zu den Lösungen von KNO_3 nicht abwendbar sind, sie sind auch nicht anwendbar zu den Lösungen von $KClO_3$, Oxalsäure und Bernsteinsäure bei den höhern Temperaturen als 50°.

In erster Mitteilung habe ich gezeigt, dass man die Konstanten der Bertrandschen Formel berechnen kann, wenn man den Siedepunkt bei Normaldruck und den Kryohydratpunkt kennt, da im Kryohydratpunkte die Dampfspannung der Lösung der Dampfspannung des Eises gleich ist. Die letzte Grösse aber kann aus den Tabellen entnommen werden. Als ich versuchte, diese Methoden zu den Lösungen $CuSO_4 . 5H_2O$ anzuwenden, so erhielt ich bei der Berechnung der Löslichkeit nach der Formel $\lg p = a \lg C + b$ die Zahlen, welche mit den bei den Versuchen gefundenen nicht übereinstimmten. Später aber habe ich eine Anweisung gefunden, dass $CuSO_4 . 5H_2O$ bei höhern Temperaturen in einer andern Kristallform als bei niedern Temperaturen sich ausscheidet. Darauf hat schon Etard[1]) hingewieson. Cohen[2]) untersuchte diese Frage elektrochemisch und fand, dass die Löslichkeitskurve bei 56° einen Knick macht. Da habe ich folgende Berechnung gemacht. Jänecke[3]) gibt für 50° die Dampfspannung der gesättigten Lösung 88·5 mm, der Kryohydratpunkt liegt bei —1·6°, diesem Punkt entspricht eine Dampfspannung 4·023 mm. Nach diesen Angaben habe ich die Kontanten der Bertrandschen Formel berechnet $\lambda = 77{\cdot}429$, $\lg k = 7{\cdot}8984197$. Nachdem ich mittels dieser Formel die Grössen p berechnet habe, bestimmte ich nach Konzentrationen des wasserfreien Kupfersulfats bei 0° und 50° die Konstanten der Formel $\lg p = a \lg C + b$, $a = 4{\cdot}290635$, $b = -4{\cdot}05111$. Die nach dieser Formel berechneten Konzentrationen sind mit C_1 bezeichnet.

Tabelle 10.

t	p	S	C	C_1
0	4·52	14·3	12·5	—
10	9·06	17·4	14·8	14·7
20	17·07	20·7	17·2	17·07
25	23·16	22·7	18·5	18·29

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] 2 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 31, 172 (1899).

[3]) Jänecke, Gesättigte Salzlösungen.

t	p	S	C	C_1
30	30·93	25·0	20·0	19·57
40	53·39	28·5	22·5	22·32
50	88·5	33·3	25·0	—

Darauf berechnete ich nach der Bertrandschen Formel die Dampfspannung für 56°, und mittels der erhaltenen Grösse und des Siedepunktes der gesättigten Lösung 104·2° bestimmte ich die Konstanten der Bertrandschen Formel für den zweiten Teil der Dampfspannungskurve; ich erhielt $\lambda = 75{\cdot}391$, $\lg k = 7{\cdot}72261$. Nach der Löslichkeit bei 60 und 90° bestimmte ich $a = 3{\cdot}787429$ und $b = -3{\cdot}291584$. Mittels dieser Zahlen erhaltene Konzentrationen stehen in Tabelle 11 unter C_1.

Tabelle 11.

t	p	S	C	C_1
60	140·9	39·0	28·05	—
70	215·5	45·7	31·36	31·41
80	320·6	53·5	34·85	34·91
90	464·9	62·7	38·54	—
100	659·7	73·5	42·36	42·30

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der berechneten und der durch Versuch aufgefundenen Werte der Löslichkeit sehr gut. Ich will noch ein Beispiel der Berechnung der Löslichkeit anführen, wo ich den Kryohydratpunkt benutzte. Der Kryohydratpunkt der Lösungen des $ZnSO_4 . 7H_2O$ liegt bei —6·55°; die entsprechende Dampfspannung ist 2·657 mm. Lescoeurs gibt die Dampfspannung der gesättigten Lösung bei 20° 15·3 mm. Nach diesen Grössen erhielt ich $\lambda = 75{\cdot}192$, $\lg k = 7{\cdot}62439$. Ich nahm die Löslichkeit des wasserfreien Salzes S nach Landolts Tabellen und erhielt $a = 6{\cdot}689093$, $b = -9{\cdot}1679498$. Mittels dieser Grössen berechnete ich die Grössen C_1.

Tabelle 12.

t	p	S	C	C_1
—6·55°	2·657	37·3	27·166	—
—5	2·98	39·3	28·21	27·64
+0·1	4·28	41·93	29·54	29·18
9·1	7·82	47·09	32·01	31·93
15	11·33	50·88	33·72	33·75
25	20·43	57·90	36·66	36·85
35	35·22	66·61	39·98	—
39	43·34	70·05	41·19	41·24

Ich bin gar nicht geneigt, die Bedeutung der von mir abgeleiteten Formeln zu übertreiben, ich mache wieder darauf aufmerksam, dass die Formeln $p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$ und $\lg p = a \lg C + b$ nur auf einen

Teil der Löslichkeitskurve anwendbar sind. Aber ich denke, dass diese Formeln bei der Untersuchung der gesättigten Lösungen gute Dienste leisten können.

Die Lösungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Ich wollte feststellen, ob bei den nichtwässerigen Lösungen die Regelmässigkeiten zu beobachten sind, welche ich bei den wässerigen Lösungen gefunden habe. In der Literatur habe ich nur die Angaben über die Dampfspannungen der gesättigten Lösungen von CH_3COONa, CH_3COOK, CH_3COOLi in Essigsäure[1]) und der Lösungen von NH_4BrNH_3 im flüssigen Ammoniak[2]) gefunden. Der unregelmässige Gang der Grösse $\frac{P}{p}$ bei Lösungen in Essigsäure zeigt, dass die Bestimmungen des Dampfdrucks wenig genau sind. Für die Dampfspannungen der Lösungen in NH_3 habe ich die Konstanten der Bertrandschen Formel berechnet und, wie man aus folgender Tabelle sehen kann, ziemlich gute Übereinstimmung zwischen berechneten Werten p' und von Roozeboom gegebenen p gefunden. Die Differenz zwischen p und p' ist nicht grösser als 1.5%.

Tabelle 13.

t	p	p'	$\frac{p}{P}$
— 10	405	411	0·1889
— 5	512	511	—
0	635	630	0·1995
5	780	788	—
6·5	815	—	—
10	942	932	—
15	1132	1122	0·2059
20	1350	1340	—
25	1590	—	0·2114

$\lambda = 49{\cdot}79 \qquad \lg k = 7{\cdot}17159.$

Ich habe die Bestimmungen des Dampfdrucks der Lösungen von m-Dinitrobenzol in $CHCl_3$ und C_6H_6 und der Lösung von Acetanilid in $CHCl_3$ ausgeführt. Bei diesen Untersuchungen sind mir viele Schwierigkeiten begegnet. Als Manometerflüssigkeit musste ich Quecksilber nehmen, wodurch die Genauigkeit der Bestimmung verringert wurde. Um nach der Differenz der Dampfspannungen des reinen Lösungsmittels und der gesättigten Lösung die Dampfspannung der gesättigten

[1]) Lescoeurs, Ann. Chim. Phys. [6] 28, 1893.

[2]) Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie. 2, 461 (1888).

Lösung zu berechnen, ist es nötig, eine Formel zu haben, welche die Möglichkeit gibt, die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels bei beliebiger Temperatur zu berechnen. Für $CHCl_3$ gibt **Bertrand**[1]) die Formel:

$$p = k\left(\frac{T - 95.609}{T}\right)^{27.315}, \ \lg k = 6.8956602, \tag{1}$$

aber nach dieser Formel berechnete Grössen stimmen schlecht mit den Betrachtungen **Regnaults** überein. Die berechneten Werte sind grösser als die beobachteten. **Bertrand**[2]) hat noch eine Formel für $CHCl_3$ angegeben:

$$p = 19.2979298 - \frac{2179.142}{T} - 3.9158345 \log T. \tag{2}$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte sind kleiner als die von **Regnault** beobachteten. Nachdem ich die Mittelgrösse aus den nach den Formeln (1) und (2) berechneten Werten genommen hatte, erhielt ich die Werte, die den Zahlen **Regnaults** nahestehen. In der Tabelle stehen unter I die Werte, die nach der Formel (1) berechnet sind, unter II die nach der Formel (2) berechneten, unter III die Mittelgrössen aus I und II und unter IV die Zahlen von **Regnault**.

Tabelle 14.

t	I	II	III	IV
0	60·45	59·72	60·09	59·72
10	101·20	99·31	100·25	100·47
20	162·22	158·76	160·49	160·47
30	250·10	244·97	247·53	247·51
40	372·89	366·15	369·52	369·26
50	539·53	531·79	535·66	535·05
60	760·08	752·47	756·27	755·44

In den unten angeführten Tabellen bedeuten P_1 den Dampfdruck des reinen $CHCl_3$ nach Formel (1) berechnet, P_2 nach Formel (2) berechnet, P die Mittelgrösse aus P_1 und P_2, $P-p$ die im Tensimeter beobachteten Dampfdruckdifferenzen, p Dampfdruck der Lösung, p_1 Dampfdruck der Lösung, berechnet nach der **Bertrandschen** Formel.

Tabelle 15.

Acetanilid in $CHCl_3$.

t	P_1	P_2	P	$P-p$	p	p_1	$\frac{p}{P}$
25·5	206·8	202·3	204·6	12·1	192·5	196·3	0·9408
32·8	280·8	275·0	277·9	22·7	255·2	255·1	0·9183

[1]) Thermodynamique, Paris 1887, S. 168.

[2]) Loc. cit. S. 95.

t	P_1	P_2	P	$P-p$	p	p_1	$\frac{p}{P}$
36·6	326·6	320·5	323·6	30·6	293·0	290·7	0·9054
41·13	389·4	382·5	386·0	43·4	342·6	338·0	0·8875
45·22	453·9	446·4	450·1	59·6	390·5	385·6	0·8675
48·8	516·8	509·2	513	77·3	435·7	431·2	0·8493
51·1	561	553·2	557·1	92·1	465·0	462·7	0·8346
55·05	643·5	635·7	639·6	122·0	517·6	520·8	0·8092
55·14	645·5	637·6	641·5	122·0	519·5	521·8	0·8098

Für die Berechnung von p_1 diente die Bertrandsche Formel, wo $n = 27{\cdot}315$, $\lambda = 85{\cdot}885$ und $\lg k = 6{\cdot}3174307$. Diese Formel gibt für 0 und 10° für p_1 die unrichtigen Zahlen, grösser als P bei denselben Temperaturen.

Um zu sehen, ob die Formel $\lg p = a \lg C + b$ anwendbar ist, nahm ich die Löslichkeit aus Seidells Solubilities.

Tabelle 16.

t	p	C	C_1	
20	159·4	10·71	—	
30	231·1	14·52	14·16	$a = 1{\cdot}329566$
40	325·8	18·70	18·33	$b = +0{\cdot}8333074$
50	447·8	23·66	23·28	
60	601·5	29·08	—	

Tabelle 17.

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
30	0·06861	20·79	
			18·40
40	0·12522	39·19	
			18·50
50	0·17889	57·78	
			18·10
60	0·22786	75·88	

Tabelle 18.

$m.C_6H_4(NO_2)_2$ in $CHCl_3$.

t	P	P_2	P	$P-p$	p	p_1	$\frac{p}{P}$
23·5	189·6	185·5	187·5	30·5	157·0	157·6	0·8373
25·5	206·8	202·4	204·6	35·2	169·4	169·4	0·8279
27·9	229·2	224·4	226·8	41·5	185·3	184·6	0·8170
30·3	253·4	248·1	250·7	49·7	201·0	200·6	0·8017
33·5	289·0	283·1	286·0	61·4	224·6	223·9	0·7853
35·4	311·6	305·5	308·6	69·5	239·1	238·6	0·7747
38·35	349·9	343·4	346·6	83·8	262·8	262·8	0·7582
41	387·4	380·6	384	99·9	284·1	283·2	0·7398

p_1 sind nach der Bertrandschen Formel bei $n = 25$, $\lambda = 89{\cdot}66$, $\lg k = 6{\cdot}10713$ berechnet. Um die Formel $\lg p = a \lg C + b$ zu prüfen,

nahm ich für C die Werte von Schroeder[1]). Wie aus der Tabelle 19 ersichtlich ist, stimmen die berechneten Konzentrationen mit den von Schroeder aufgefundenen gut überein.

Tabelle 19.

t	p	C	C'	
14	109·8	21·8	—	$a = 1·408414$
32	212·7	34·4	34·86	$b = +0·1554743$
44	314·4	45·9	46·02	
57	462·3	60·5	—	

Tabelle 20.

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
10	0·07255	20·53	
			22·93
20	0·148324	43·46	
			23·32
30	0·220398	63·78	
			22·99
40	0·286794	89·77	
			22·99
50	0·349098	112·76	
			22·78
60	0·407032	135·54	

Die Dampfspannung des reinen Benzols geben Regnault und Ramsay und Young an. Die von Ramsay gegebenen Zahlen weichen von denen Regnaults zuweilen um einige Millimeter ab, so dass der Fehler 3% erreicht. Ich verfuhr folgendermassen: Ich nahm die Mittelgrösse aus den Werten Regnaults und Ramsays und berechnete nach diesen Grössen die Konstanten der Bertrandschen Formel bei $n = 25$. Die nach dieser Formel erhaltenen Zahlen benutzte ich bei der Berechnung der Dampfspannung der Lösungen.

In der Tabelle 21 stehen unter I die Zahlen von Regnault, unter II die von Ramsay, unter III die Mittelgrössen aus den beiden ersten und unter IV die nach der Formel berechneten.

Tabelle 21.

t	I	II	III	IV	
0	25·31	26·54	25·92	—	$n = 25$
10	45·25	45·43	45·34	45·14	$\lambda = 106·11$
20	75·65	74·66	75·25	74·93	$\lg k = 6·756726$
30	120·24	118·24	119·24	119·25	
40	183·62	181·08	182·35	182·58	
50	271·37	268·97	270·17	270·85	
60	390·10	388·58	389·34	389·95	
70	547·42	547·40	547·41	—	

Wie man aus der Tabelle sieht, ist die Differenz zwischen den nach der Formel berechneten Werten und den mittlern kleiner als die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 458 (1893).

Differenz zwischen den Werten Regnaults und Ramsays. Für höhere Temperaturen ist die Formel nicht brauchbar.

Tabelle 22.

$m . C_6H_4(NO_2)_2$ in C_6H_6.

t	P	$P-p$	p	p_1	$\frac{p}{P}$
25·05	95·17	13·1	82·07	82·25	0·8623
28·1	109·44	16·9	92·54	—	0·8455
30·15	119·93	19·7	100·23	99·85	0·8357
30·3	120·83	19·9	100·93	100·5	0·8353
32·2	131·35	22·9	108·45	107·82	0·8258
35·26	148·04	28·8	119·24	120·5	0·8054
38·36	170·70	36·2	134·5	—	0·7879
41·0	190·21	44·3	145·91	147·33	0·7671

$n = 25, \quad \lambda = 94{\cdot}52, \quad \lg k = 6{\cdot}05672.$

Tabelle 23.

t	$\ln \frac{P}{p}$	$T \ln \frac{P}{p}$	D
10	0·029726	8·41	
			24·41
20	0·111999	32·82	
			20·67
30	0·176568	53·50	
			23·93
40	0·24738	77·43	
			21·95
50	0·307672	99·38	
			21·96
60	0·364397	121·34	
			22·0
70	0·417895	143·34	

Die Formel $\lg p = a \lg C + b$ ist zu den Zahlen der Löslichkeit, die von Schröder gegeben sind, nicht anwendbar.

In den Tabellen 17, 20 und 23 führe ich die Grösse $T \ln \frac{P}{p}$ an; wie man sehen kann, ist die Formel $\ln \frac{P}{p} = a + \frac{b}{T}$ auch zu den nichtwässerigen Lösungen anwendbar.

Zusammenfassung.

1. Im Tensimeter wurden die Differenzen der Dampfspannungen des reinen Lösungsmittels und der gesättigten Lösungen von Acetanilid in $CHCl_3$, m-Dinitrobenzol in C_6H_6 und in $CHCl_3$, $BaCl_2$, KNO_3, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_3$, Na_2CO_3, $CuCl_2$, Oxalsäure und Bernsteinsäure im Wasser bestimmt.

2. Nach den erhaltenen Differenzen waren die Dampfspannungen der gesättigten Lösungen der obengenannten Stoffe bei den Temperaturen zwischen 20 und 60° berechnet.

3. Nur für Lösungen von $Na_2S_2O_3$ war eine Abnahme der Dampfspannung der gesättigten Lösung bei dem Erhöhen der Temperatur bemerkt.

4. Das Verhältnis $\frac{p}{P}$, wo p die Dampfspannung der Lösung und P die des Lösungsmittels bedeuten, nimmt für alle untersuchten Substanzen mit Ausnahme von $Na_2CO_3 . H_2O$ mit steigender Temperatur ab. Diese Erscheinung steht in Einklang mit der Forderung der Thermodynamik, dass die Grösse $\frac{p}{P}$ mit der Temperatur sich verringern muss, wenn bei der Lösung Wärme absorbiert wird, und sich vergrössern, wenn bei der Lösung Wärme sich entwickelt.

5. Die Abhängigkeit zwischen der Dampfspannung der gesättigten Lösung und der Temperatur lässt sich durch die Bertrandsche Formel $p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^n$ nicht nur bei wässerigen Lösungen, sondern auch bei den Lösungen in $CHCl_3$, C_6H_6 und im flüssigen NH_3 ausdrücken.

6. Zu den wässerigen Lösungen von $CuCl_2 . 2H_2O$ ist eine andere Formel von Bertrand, $p = k . 10^{\frac{-\lambda}{T}}$ anwendbar.

7. Nach der Analogie zwischen Verdampfungs- und Lösungserscheinungen könnte man erwarten, dass die Bertrandsche Formel $C = G\left(\frac{T-l}{T}\right)^n$ für die Darstellung der Abhängigkeit der Löslichkeit C von der Temperatur geeignet ist. Es erwies sich tatsächlich, dass für viele Substanzen die Bertrandsche Formel anwendbar ist, und man kann sie für den Ausdruck der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur empfehlen.

8. Die Formel $\lg p = a \lg C + b$, wo C die in Gramm auf 100 g der Lösung ausgedrückte Konzentration der gesättigten Lösung bedeutet, ist für die Lösungen von $BaCl_2.2H_2O$, $KClO_3.CuSO_4.5H_2O$, $ZnSO_4.7H_2O$, Bernsteinsäure und Oxalsäure in Wasser, Acetanilid und *m*-Dinitrobenzol in $CHCl_3$ anwendbar.

9. Die Abhängigkeit der Grösse $\ln\frac{P}{p}$ von der Temperatur, wo P den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und p den der gesättigten Lösung bedeuten, kann für viele Substanzen bei Temperaturen über 30—40° durch die Formel $\ln\frac{P}{p} = a + \frac{b}{T}$, wo a und b Konstanten sind, ausgedrückt werden.

10. Vergleichen wir diese Formel mit der Formel $\frac{d \ln \frac{P}{p}}{dT} = \frac{l}{RT^2}$, wo l die integrale Lösungswärme, welche bei der Sättigung eines Mols des Lösungsmittels absorbiert, bzw. entwickelt wird, bedeutet, so kommen wir zu dem Schlusse, dass die integrale Lösungswärme beinahe konstant sein muss.

11. Aus dem oben Dargelegten folgt, dass die Formel $\ln \frac{p}{P} = \frac{-l}{2T}$ + konst., welche von van 't Hoff zu den gesättigten Lösungen von $NaCl$ und $MgCl_2$ angewandt wurde, auch für die Berechnung der Dampfspannungen gesättigter Lösungen vieler Konstanzen bei Temperaturen über 30 bis 40° angewendet werden kann.

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität zu Kiew.

Die Abhängigkeit der integralen Lösungswärme von der Temperatur.

Von

A. Woitaschewsky.

(Eingegangen am 15. 8. 11.)

Unter den verschiedenen Arten der Lösungswärmen bietet das grösste Interesse für die Gleichgewichtstheorie sowohl die Lösungswärme in gesättigter Lösung (die letzte oder theoretische Wärme), wie auch die integrale Lösungswärme, d. h. diejenige, welche absorbiert wird bei der Mischung von solchen Mengen des Lösungsmittels und des Salzes, welche eben zur Bildung einer gesättigten Lösung nötig sind. Trotzdem sind gerade diese beiden Wärmen am wenigsten untersucht, teils wegen der experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung derselben, teils weil man den konzentrierten Lösungen bis zu der letzten Zeit überhaupt sehr wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat.

Die Grundgleichung der integralen Lösungswärme wurde von Kirchhoff[1]) im Jahre 1858 abgeleitet. Bezeichnet man die Lösungswärme der für Sättigung eines Mols des Lösungsmittels genügenden Menge des Salzes durch l, so ist nach Kirchhoff:

$$l = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{p_0}{p}, \tag{1}$$

wo p_0 die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels, p diejenige der gesättigten Lösung bedeuten; der thermodynamischen Bezeichnungsweise gemäss gilt die absorbierte Wärme für positiv.

Trotz der theoretischen Richtigkeit der Kirchhoffschen Formel hat man lange Zeit sogar die qualitative (im Zeichen) Übereinstimmung derselben mit den Tatsachen für zweifelhaft gehalten. In der letzten Zeit aber haben die Untersuchungen, hauptsächlich von Roozeboom[2]) und von Scholtz[3]), auch die quantitative Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der Theorie festgestellt, so dass kein Zweifel mehr in der Anwendbarkeit dieser Formel bestehen kann. Zwar darf man

[1]) Pogg. Ann. **103**, 177 (1858).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 31 (1889).

[3]) Wied. Ann. **45**, 193 (1892).

nicht vergessen, dass bei der Ableitung derselben, zwecks Vereinfachung, folgende nicht ganz genaue Voraussetzungen gemacht worden sind: 1. der Dampf des Lösungsmittels folgt bis zur Sättigung den Gesetzen der idealen Gase, und 2. die spezifischen Volumina der flüssigen Lösung und des Salzes sind unendlich klein im Vergleich mit dem spezifischen Volumen des Dampfs der Lösung; diese Annahmen beeinträchtigen die Genauigkeit der Formel gar nicht, weil — wenn es nötig wäre — die entsprechenden Korrektionen leicht eingeführt werden könnten.

Vorliegende Arbeit hat den Zweck, auf Grund der Kirchhoffschen Formel und der umfangreichen Untersuchungen von Dampfspannungen gesättigter Lösungen von Prof. A. Speranski[1]) die Frage zu beantworten, wie die Grösse l mit der Temperatur sich ändert. Obgleich diese Frage ein grosses Interesse darbietet, findet man bis jetzt nur einen Versuch, sie zu lösen, nämlich in der schon erwähnten Arbeit von Speranski. Dieser Versuch wird weiter unten besprochen werden; jetzt aber wollen wir auf die Tatsache aufmerksam machen, dass eine unmittelbare Anwendung der Formel auf die Versuchsergebnisse zu keinem bestimmten Resultat führt.

Tatsächlich, ist l konstant, so bekommt man durch einfache Integrierung der Kirchhoffschen Formel:

$$\frac{p_0}{p} = ke^{-\frac{b}{T}}, \tag{2}$$

wo $b = \frac{l}{R}$ bedeutet; nimmt man an, dass l mit der Temperatur sich ändert, und dass diese Änderung in erster Annäherung linear ist:

$$l = l_0 + aT,$$

so ist:

$$\frac{p_0}{p} = ke^{-\frac{b}{T}} T^a, \tag{3}$$

wo:

$$b = \frac{l_0}{R}, \quad a = \frac{\alpha}{R}.$$

In beiden Fällen müssen das Verhältnis $\frac{p_0}{p}$ und folglich auch die umgekehrte Grösse $\frac{p}{p_0}$ mit der Temperatur mit einer gewissen Regelmässigkeit sich ändern. In den Angaben von Speranski, der bei allen Bestimmungen das Verhältnis $\frac{p}{p_0}$ ausrechnete, bemerken wir gleich, dass

---

[1]) Die Untersuchung der Dampfspannungen gesättigter Lösungen. Kiew 1910 (russisch).

diese Grösse ganz unregelmässig sich ändert. Als Beispiele mögen die Lösungen von $NaNO_3$ und KCl dienen.

Tabelle 1.

Veränderung der Grösse $\frac{p}{p_0}$ mit der Temperatur.

t	$\frac{p}{p_0}$	Δ	t	$\frac{p}{p_0}$	Δ
23·8°	0·7422	— 0·0004	23·2°	0·8786	+ 0·0033
25·8	0·7430	+ 0·0041	26·3	0·8684	0·0053
27·8	0·7347	0·0039	29·34	0·8522	0·0021
29·8	0·7268	0·0018	32·21	0·8463	0·0021
31·8	0·7232	0·0028	35·7	0·8390	0·0032
34·8	0·7148	0·0044	38·36	0·8304	0·0015
35·8	0·7104	0·0001	41·87	0·8251	0·0029
36·8	0·7103	0·0013	45·11	0·8156	0·0011
37·8	0·7090		47·89	0·8125	0·0016
			51·1	0·8074	

Die Zahlen unter Δ bedeuten die Abnahmen von $\frac{p}{p_0}$ bei Vergrösserung der Temperatur um je 1°. Der höchst unregelmässige Gang von Δ zeigt uns, dass man, gestützt allein auf die Versuchsergebnisse, keine Wahl zwischen den Formeln (2) und (3) treffen kann, also kein Urteil darüber ziehen kann, ob l konstant oder veränderlich ist. Die grössere Einfachheit der ersten Formel zwang van 't Hoff[1]) dieselbe als Interpolationsformel für den Ausdruck der Dampfspannungen von gesättigten Magnesiumchloridlösungen anzuwenden; indem er sie logarithmierte, kam er zu der Form:

$$\lg p = \lg p_0 + A + \frac{B}{T}. \tag{4}$$

Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den durch Versuch gefundenen bewies sich in den Temperaturgrenzen 0—25° recht gut. Hinsichtlich der zweiten Formel kann man sogar ohne Rechnung sagen, dass sie mit den Versuchsergebnissen jedenfalls nicht minder übereinstimmen wird, da sie dieselbe Form hat und bloss eine Konstante mehr enthält.

Für die Beurteilung der Abhängigkeit l von der Temperatur sieht man sich also gezwungen, nach irgend welchen Umwegen zu suchen. So verfuhr auch Speranski[2]). Er berechnete die Grösse $T \ln \frac{p_0}{p}$ für

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 271 (1903).

[2]) Loc. cit. S. 81—88.

die vielen von ihm untersuchten Lösungen und bemerkte gewisse Regelmässigkeiten in der Veränderung dieser Grösse mit der Temperatur; sie wächst nämlich bei allen Lösungen, und diese Änderung wird von einer gewissen, für verschiedene Substanzen verschiedener Temperatur ab linear, so dass sie durch die Formel:

$$T \ln \frac{p_0}{p} = aT + b \tag{5}$$

ausgedrückt werden kann. Diese Formel ist identisch mit (4) und (2); vergleicht man sie mit der Formel von Kirchhoff, so bekommt man:

$$l = -bR$$

oder:

$$l = \text{konst.}$$

Eine erschöpfende und strenge Auflösung der aufgestellten Frage über den Einfluss der Temperatur auf l wäre nur dann möglich, wenn die die Abhängigkeit von p_0 und p von der Temperatur ausdrückenden rationellen Formeln bekannt wären. Obschon rationelle Formeln solcher Art bis jetzt noch nicht aufgefunden worden sind, existiert jedoch eine ganze Reihe empirischer Formeln, die mehr oder weniger genau die Dampfspannung der reinen Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur darstellen. Was die gesättigten Lösungen betrifft, so weicht ihre Dampfspannungskurve ziemlich stark — ihrem ganzen Wesen nach — von der Kurve der reinen Flüssigkeiten ab, denn sie hat ein Maximum. Da aber dieses Maximum verhältnismässig selten beobachtet wird, und die Kurve in ihrem vom Maximum entfernten Teil dieselbe Form annimmt, wie die der reinen Flüssigkeiten, so darf man hoffen, dass durch entsprechende Wahl der Konstanten diese empirischen Funktionen für Lösungen anwendbar gemacht werden können. In der schon erwähnten Arbeit hat Speranski an grossen Reihen von Beispielen gezeigt, dass die Dampfspannungen der gesättigten Lösungen sehr passend durch die Formel Bertrands:

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^n$$

ausgedrückt werden können, wobei für wässerige Lösungen n gleich 50 gesetzt werden muss.

Die Anwendung empirischer Interpolationsformeln in Fällen, welche dem oben erwähnten gleichen, muss mit gewisser Vorsicht geschehen. Solche Formeln drücken nur annähernd die Eigenschaften der untersuchten Funktion aus. Hinsichtlich jeder aus denselben abgeleiteten Folgerung kann die Frage aufgestellt werden, ob diese Folgerung auch wirklich durch wesentliche Eigenschaften der obigen Funktion bedingt

ist, oder ob sie nur als zufälliges Kennzeichen der Interpolationsformel auftritt. Um Fehler zu vermeiden, wäre es notwendig, entweder die Folgerung sogleich einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, oder zu beweisen, dass die dem Bau nach verschiedenen Interpolationsformeln zu einem und demselben Ergebnis führen.

Es sind im hiesigen Laboratorium Versuche im Gange, welche die Bestimmung der integralen Lösungswärme bei verschiedenen Temperaturen bezwecken, aber noch nicht abgeschlossen sind. Hier soll vorläufig die zweite Methode benutzt werden.

Zuerst soll bewiesen werden, dass die verschiedenen vorhandenen Experimentalformeln für die Dampfspannungen reiner Flüssigkeiten auch dazu geeignet sind, um die Grösse p der gesättigten Lösungen auszudrücken. Für die Formel Bertrands:

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50} \tag{6}$$

war das — wie schon erwähnt — in weitem Umfange von Speranski bewiesen. Auf Grund seiner Versuchsergebnisse, die in beigelegten Tabellen angeführt sind, soll die Anwendbarkeit für denselben Zweck noch zweier andern Interpolationsformeln gezeigt werden, die besser und einfacher sind, nämlich:

a) Formel von Biot und Regnault:

$$\lg p = a - b\alpha^{t+n},$$

wo wir n gleich 273 setzen. Nimmt man für α die Grösse $\alpha = 0{\cdot}9932$ an, wie es von Bartoli und Stracciati gemacht worden ist, so nimmt die Formel folgende Gestalt an:

$$\lg p = a - b(0{\cdot}9932)^{T}. \tag{7}$$

b) Formel von Dupré-Hertz:

$$\lg p = k - m \lg T - \frac{n}{T}\cdot \tag{8}$$

In dieser Formel, sowie in den beiden ersten könnte man für die eine der Konstanten eine bestimmte passende Grösse wählen; wir aber wollen nur eine Bedingung stellen — nämlich, dass die Zahlen k, m, n immer positiv bleiben, wie in der Formel für Wasser.

Ausserdem ist noch eine Reihe von Werten für p angegeben, die aus der Formel:

$$p = K\,10^{-\frac{A}{T}} \tag{9}$$

berechnet sind. In diese letzte Form hat Bertrand seine Formel:

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^n$$

übergeführt, indem er $n = \infty$ setzte.

Tabelle 2.

Dampfspannungen gesättigter Lösungen von $NaNO_3$.

t	Versuchs-ergebnisse	Berechnet nach der Formel von *Bertrand*	von *Biot* u. *Regnault*	von *Dupré-Hertz*	$p = K\,10^{-\frac{A}{T}}$
23·8°	16·27	16·28	16·27	16·28	16·27
25·8	18·35	18·23	18·20	18·20	18·20
27·8	20·41	20·36	20·33	20·33	20·33
29.8	22·67	22·68	22·68	22·67	22·66
31·8	25·25	25·30	25·26	25·24	25·24
34·8	29·57	29·63	29·59	29·58	29·58
35·8	31·06	31·20	31·18	31·14	31·17
36·8	32·81	32·86	32·84	32·83	32·83
37·8	34·57	34·57	34·57	34·57	34·57

Die Konstanten:

$\lambda = 74{\cdot}8$ $\quad$ $\lg G = 7{\cdot}51720$

$a = 4{\cdot}80806$ $\quad$ $b = 27{\cdot}1906$

$k = 10{\cdot}59023$ $\quad$ $m = 0{\cdot}72428$ $\quad$ $n = 2252{\cdot}16$

$A = 2156{\cdot}6$ $\quad$ $\lg K = 8{\cdot}47756.$

Tabelle 3.

Dampfspannungen gesättigter Lösungen von KCl.

t	Versuchs-ergebnisse	Berechnet nach der Formel von *Bertrand*	von *Biot* u. *Regnault*	von *Dupré-Hertz*	$p = K\,10^{-\frac{A}{T}}$
23·2°	18·58	18·58	18·58	18·58	18·58
26·3	22·09	22·13	22·11	22·11	22·10
29·34	25·88	26·18	26·13	26·12	26·11
32·21	30·28	30·60	30·49	30·47	30·50
35·7	36·50	36·73	36·67	36·64	36·62
38·36	41·79	42·12	42·07	42·03	42·00
41·87	50·10	50·28	50·23	50·21	50·16
45·11	58·65	58·91	58·95	58·90	58·89
47·89	67·36	67·23	67·48	67·46	67·45
51·1	78·6	78·25	78·60	78·60	78·60

Die Konstanten:

$\lambda = 74{\cdot}99$ $\quad$ $\lg G = 7{\cdot}60807$

$a = 4{\cdot}88592$ $\quad$ $b = 27{\cdot}2331$

$k = 11{\cdot}04580$ $\quad$ $m = 0{\cdot}85492$ $\quad$ $n = 2270$

$A = 2155{\cdot}25$ $\quad$ $\lg K = 8{\cdot}54540.$

Tabelle 4.

Dampfspannungen gesättigter Lösungen von $Na_2CO_3.H_2O$.

t	Versuchs-ergebnisse	Berechnet nach der Formel von Bertrand	von Biot u. Regnault	von Dupré-Hertz	$p = K\,10^{-\frac{A}{T}}$
36°	34·93	34·92	34·93	34·94	34·93
39·14	41·54	41·72	41·68	41·68	41·65
41·89	48·39	48·54	48·47	48·49	48·45
43·9	54·11	54·12	54·05	54·08	54·01
46·1	60·80	60·82	60·80	60·81	60·76
47·9	67·02	66·84	66·84	66·85	66·81
49·95	74·35	74·41	74·34	74·34	74·34

Die Konstanten:

$\lambda = 80{\cdot}54 \qquad \lg G = 8{\cdot}10063$

$a = 5{\cdot}16043 \qquad b = 29{\cdot}7173$

$k = 24{\cdot}23539 \qquad m = 5{\cdot}14627 \qquad n = 3052{\cdot}33$

$A = 2347 \qquad \lg K = 9{\cdot}13844.$

Wir wollen hier noch die Konstanten der Formeln von Bertrand, Biot und Dupré für Dampfspannungen des reinen Wassers anführen:

$\lambda_0 = 78{\cdot}3 \qquad \lg G_0 = 7{\cdot}99691$

$a_0 = 5{\cdot}14461 \qquad b_0 = 28{\cdot}759$

$k_0 = 17{\cdot}443 24 \qquad m_0 = 3{\cdot}8682 \qquad n = 2795.$

Man sieht aus den Tabellen, dass die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den beobachteten überall eine recht gute ist. Sie ist sogar wesentlich besser als im Falle des reinen Wassers[1]), aber dies wird darin seine Erklärung finden, dass man bei Lösungen mit kleinerm Temperaturintervall zu tun hat; beim Erweitern der Temperaturgrenzen wird sie unbedingt schlechter.

Jedenfalls ist es berechtigt, auf Grund des angeführten Materials zu behaupten, dass die untersuchten Formeln die Abhängigkeit der Dampfspannungen gesättigter Lösungen von der Temperatur recht gut ausdrücken. Da die drei ersten Formeln, welche früher für den Ausdruck der Dampfspannungen der reinen Flüssigkeiten aufgestellt worden sind, der Form nach sehr verschieden sind, so kann man den Satz aufstellen, dass überhaupt alle empirischen Formeln, welche die Abhängigkeit der Dampfspannungen von der Temperatur für reine Flüssigkeiten genügend gut ausdrücken, für denselben Zweck bei gesättigten Lösungen in dem Intervall, wo die Grösse $\frac{dp}{dT}$ mit der Temperatur ansteigt, mit Erfolg angewandt werden können.

[1]) Vgl. Bertrand, Thermodynamique, Paris 1887, S. 93 u. 171.

Jetzt wollen wir zu der Untersuchung der Abhängigkeit l von T übergehen und dabei jede Formel einzeln untersuchen.

Die Bertrandsche Formel ergibt für das reine Lösungsmittel:

$$p_0 = G_0\left(\frac{T-\lambda_0}{T}\right)^{50}$$

und für die gesättigte Lösung:

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}.$$

Nimmt man von jeder Formel den Naturallogarithmus und differenziert nach T, so bekommt man:

$$\frac{d}{dT}\ln p_0 = \frac{50\,\lambda_0}{T(T-\lambda_0)}, \qquad \frac{d}{dT}\ln p = \frac{50\,\lambda}{T(T-\lambda)},$$

ferner durch Subtraktion:

$$\frac{d}{dT}\ln\frac{p_0}{p} = \frac{50\,(\lambda_0-\lambda)}{(T-\lambda_0)(T-\lambda)}$$

und nach Einsetzen in die Formel (1):

$$l = 50\,(\lambda_0-\lambda)\,R\,\frac{T^2}{(T-\lambda_0)(T-\lambda)}. \tag{10}$$

Betrachtet man die erhaltene Gleichung, so sieht man, dass das Zeichen der Lösungswärme mit dem Zeichen der Differenz $\lambda_0-\lambda$ übereinstimmt. In der Tat, wenn man die Werte von λ in der Untersuchung von Speranski nachprüft, so bemerkt man in allen Fällen die Übereinstimmung mit dem Gesagten: wenn bei der Auflösung die Wärme absorbiert wird (wie bei $NaNO_3$, KCl und fast allen andern Salzen), so ist $\lambda_0-\lambda>0$, wenn im Gegenteil Wärme entwickelt wird (wie bei $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ und $MgCl_2$), so ist $\lambda_0-\lambda<0$.

Um zu sehen, wie l mit der Temperatur sich ändert, nehmen wir den ersten Differentialquotienten von l nach T:

$$\frac{dl}{dT} = 50\,(\lambda_0-\lambda)\,RT\,\frac{-(\lambda_0+\lambda)\,T+2\,\lambda_0\lambda}{(T-\lambda_0)^2(T-\lambda)^2}.$$

Da λ und λ_0 immer viel kleiner als T sind, so ist immer:

$$(\lambda_0+\lambda)\,T > 2\,\lambda\lambda_0,$$

folglich ist die Summe:

$$-(\lambda_0+\lambda)\,T+2\,\lambda\lambda_0$$

immer negativ.

Sind aber:

$$\lambda_0-\lambda>0 \text{ und folglich } l>0, \text{ so ist } \frac{dl}{dT}<0$$

und bei:

$$\lambda_0-\lambda<0 \qquad \text{und:} \qquad l<0 \qquad \text{ist} \qquad \frac{dl}{dT}>0,$$

d. h. die integrale Lösungswärme nimmt mit der Temperatur ab, wenn sie positiv ist, und sie nimmt zu, wenn sie negativ ist, oder, mit andern Worten: die absolute Grösse der integralen Lösungswärme nimmt immer mit der Temperatur ab.

Gehen wir zu der Formel von Biot und Regnault über. Ersetzt man die gewöhnlichen Logarithmen durch naturale und differenziert nach T, so bekommt man:

$$\frac{d}{dT}\ln p_0 = -b_0 \ln 10 \ln \alpha \alpha^T$$

und:

$$\frac{d}{dT}\ln p = -b \ln 10 \ln \alpha \alpha^T;$$

daraus folgt:

$$\frac{d}{dT}\ln \frac{p_0}{p} = -(b_0 - b) \ln 10 \ln \alpha \alpha^T$$

und:

$$l = -(b_0 - b) \ln 10 \ln \alpha \, RT^2 \alpha^T.$$

Berücksichtigt man, dass $\ln \alpha$ negativ ist, weil α ein echter Bruch ist, so findet man, dass die Zeichen von l und $b_0 - b$ übereinstimmen müssen. Die Richtigkeit des Gesagten lässt sich leicht aus den Tabellen 2, 3 und 4 ersehen. Es ist leicht abzuleiten, dass die Grösse $T^2\alpha^T$ ein Maximum bei $T = 293{\cdot}44$ hat, wenn $\alpha = 0{\cdot}9932$ ist; bei höhern Temperaturen nimmt sie ab, dabei nimmt auch die absolute Grösse von l ab, so dass man die frühere Gesetzmässigkeit bei Temperaturen, höher als $20{\cdot}44^0$ wiederfindet.

Die Formel von Dupré-Hertz ergibt:

$$\frac{d}{dT}\ln p_0 = -\frac{m_0}{T} + \frac{n_0 \ln 10}{T^2}$$

und:

$$\frac{d}{dT}\ln p = -\frac{m}{T} + \frac{n \ln 10}{T^2},$$

woraus:

$$\frac{d}{dT}\ln \frac{p_0}{p} = -\frac{m_0 - m}{T} + \frac{(n_0 - n)\ln 10}{T^2},$$

ferner:

$$l = R\,[(n_0 - n)\ln 10 - (m_0 - m)\,T]$$

und endlich:

$$\frac{dl}{dT} = -R\,(m_0 - m).$$

Die Prüfung der Beispiele (Tabellen 2, 3 und 4) zeigt, dass:

bei $l > 0$ $m_0 > m$ und folglich $\frac{dl}{dT} < 0$,

bei $l < 0$ $m_0 < m$ und folglich $\frac{dl}{dT} > 0$,

d. h. man findet die frühere Regelmässigkeit ein drittes Mal wieder.

Was die Formel (9) anbetrifft, welche den Versuchsergebnissen ebenso gut entspricht wie die drei andern, so ergibt sie:

$$\frac{d}{dT}\ln p_0 = \frac{A_0 \ln 10}{T^2}, \qquad \frac{d}{dT}\ln p = \frac{A \ln 10}{T^2},$$

$$\frac{d}{dT}\ln\frac{p_0}{p} = \frac{(A_0 - A)\ln 10}{T^2},$$

und:

$$l = R(A_0 - A)\ln 10,$$

d. h. die Lösungswärme verändert sich laut dieser Formel mit der Temperatur nicht.

Man darf aber diesem Ergebnis kein Vertrauen schenken, zunächst weil die Formel (9) für reine Flüssigkeiten, bei welchen die Spannungen für ein grösseres Temperaturintervall untersucht worden sind, nicht gut anwendbar ist. Dass bei Lösungen die Übereinstimmung eine genaue ist, lässt sich durch die engen Temperaturgrenzen erklären. Wäre auch diese Formel genügend gut anwendbar, so müssten wir doch erwähnte Folgerung als Eigenschaft der Funktion selbst betrachten und könnten sie nicht auf die Spannungskurve beziehen, da aus der Formel noch als weitere Folgerung sich ergibt, dass die Verdampfungswärmen der reinen Flüssigkeiten konstant sind, was den Tatsachen widerspricht. In der Tat, es ergibt sich aus der Formel von Clapeyron-Clausius:

$$Q = RT^2 \frac{d}{dT}\ln p_0, \tag{11}$$

wo Q die molekulare Verdampfungswärme bedeutet, dass:

$$Q = RA_0 \ln 10 = \text{konst.}$$

Damit ist auch eine Kritik des Satzes von Speranski gegeben: Wir kommen zum Schluss, dass die Beständigkeit von l wenig wahrscheinlich ist, und dass die Folgerung aus der Formel (9) die Allgemeinheit voriger Betrachtungen nicht stört.

Nun wollen wir zeigen, dass die Abweichungen von den Gesetzen der idealen Gase die Richtigkeit der Regel nicht beeinflussen. Für diesen Zweck wenden wir uns zu dem Teile der Ableitung der Formel von Kirchhoff, wo die Gasgesetze eingeführt werden. Schreibt man die Gleichung von Clapeyron-Clausius in ihrer ursprünglichen Form:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{Tv},$$

so ergibt sich leicht für die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels:

$$Q = p_0 v_0 T \frac{d\ln p_0}{dT}$$

und für die Lösung:

$$Q - l_v = pvT\frac{d\ln p}{dT},$$

wo durch l_v die „wahre“ durch die Anwendung der Gasgesetze nicht veränderte Lösungswärme bezeichnet ist. Ersetzt man die Grössen $p_0 v_0$ und pv durch RT und subtrahiert, so kommt man zu der Formel von Kirchhoff. Die Abweichungen von den Gasgesetzen bestehen darin, dass die Dämpfe sich mehr komprimieren lassen, als die Zustandsgleichung es zulässt, so dass das Produkt pv kleiner ausfällt als bei idealen Gasen. Statt RT muss man $RT - \delta$ schreiben. Diese Abweichung wird desto grösser, je höher der Druck ist. Setzt man:

$$p_0 v_0 - RT = \delta_0 \quad \text{und:} \quad pv = RT - \delta,$$

so ist:

$$\delta_0 > \delta, \quad \text{da:} \quad p_0 > p.$$

Nach Einsetzen in die Ausdrücke für Q und $Q - l_v$ und nach Subtraktion bekommt man:

$$l_v = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{p_0}{p} - T\left(\delta_0 \frac{d}{dT} \ln p_0 - \delta \frac{d}{dT} \ln p\right).$$

Das erste Glied stellt die früher untersuchte Grösse l dar. Das zweite bedarf einer besondern Betrachtung. Wenn l positiv ist, so ist:

$$\frac{d}{dT} \ln p_0 > \frac{d}{dT} \ln p,$$

und das in Klammern gesetzte Zweiglied muss positiv sein, da gleichzeitig $\delta_0 > \delta$ ist; folglich ist:

$$l_v < l.$$

Da wir für l gezeigt haben, dass seine Grösse abnimmt, so muss l_v desto schneller abnehmen. Ist l negativ, so ist:

$$\frac{d}{dT} \ln p_0 < \frac{a}{dT} \ln p,$$

so dass es ohne Zahlenwerte für δ und δ_0 unmöglich ist, das Zeichen des Korrektionsglieds zu bestimmen.

Nun ist es natürlich, die Frage über die quantitative Übereinstimmung der Berechnungswerte aufzustellen, zwar nicht mit den Versuchsergebnissen, da sie noch nicht vorhanden sind, jedoch wenigstens untereinander. Zuerst aber wollen wir die Berechnungswerte der Verdampfungswärme des Wassers mit den experimentell gefundenen vergleichen.

Als Versuchsergebnis gilt die Verdampfungswärme, welche nach der Formel von Regnault:

$$q = 606{\cdot}5 - 0{\cdot}695\, t$$

berechnet wird.

Durch Einführung in Gleichung (11) nach der Bertrandschen Formel berechneter Grösse:

$$\frac{d}{dT} \ln p_0$$

bekommt man:

$$Q = 50 R \lambda_0 \frac{T}{T - \lambda_0},$$

oder für 1 g Wasser:

$$q = 431{\cdot}74 \frac{T}{T - 78{\cdot}3}.$$

Nach der Formel von Biot und Regnault ist:

$$Q = - R b_0 \ln 10 \ln \alpha T^2 \alpha^T$$

und:

$$q = 0{\cdot}049744\, T^2 \alpha^T.$$

Nach Dupré-Hertz:

$$Q = R(n_0 \ln 10 - m_0 T)$$

$$q = 709{\cdot}7 - 0{\cdot}4266\, T.$$

Tabelle 5.

Verdampfungswärme von 1 g Wasser.

t	Versuchs-ergebnisse	Berechnet mit Benutzung der Formel von *Bertrand*	von *Biot*	von *Dupré*
0°	606·5	605·4	(577·1)	593·3
50	571·8	569·9	574·5	571·9
100	537·0	546·4	545·0	550·6

Wie man sieht, steigen die Fehler sogar bis 3%. Die in Klammern gestellte Zahl 577·1 ist ganz unbrauchbar, und der Grund ist leicht begreiflich: es ist schon früher erwähnt worden, dass $T^2 \alpha^T$ bei $\alpha = 0{\cdot}9932$ ein Maximum für die Temperatur 20·44° hat; unter dieser Temperatur nimmt die nach der Formel von Biot berechnete Grösse q mit der Senkung der Temperatur ab, was mit dem Versuch gar nicht übereinstimmt.

Wenden wir uns zu den Lösungen, so bemerken wir zuerst, dass für die Berechnung der Lösungswärme statt der Werte λ_0, b_0, n_0 und m_0 die Differenzen $\lambda_0 - \lambda$, $b_0 - b$ usw. zu benutzen sind; dabei können die kleinen Fehler bei der Bestimmung der Konstanten weit grössere Fehler bei den Differenzen verursachen. Darum ist es nicht zu verwundern, dass die weiter unten angeführten Zahlen für die Lösungswärme von $NaNO_3$ in einem Mol Wassers bis zur Sättigung sehr wesentlich voneinander abweichen.

Tabelle 6.

Lösungswärme von $NaNO_3$.

t	Berechnet mit Benutzung der Formel von *Bertrand*	von *Biot*	von *Dupré*
30°	625·3	573	596
60°	589·0	564	407

Nach den Berechnungen von Speranski[1]) ist l konstant und gleich 638·5.

Ich konnte nur eine einzige genaue kalorimetrische Untersuchung der integralen Lösungswärme finden, die Ergebnisse geliefert hat, welche den Schlüssen dieser Arbeit sehr nahe liegen. Das ist die Untersuchung von Holsboer[2]) über $CdSO_4\,{}^8/_3 H_2O$. Nach seinen Angaben sind folgende Werte für l berechnet worden:

	5°	15°	25°
$l =$	— 109·1 kal.	— 97·4 kal.	— 82·0 kal.

Zusammenfassung.

1. Die Formel von Kirchhoff:

$$l = T^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{p_0}{p}$$

gestattet nach den Grössen von p, welche für verschiedene Temperaturen bestimmt sind, einen Schluss über die Veränderung von l mit der Temperatur zu machen. Aber die unmittelbare Anwendung der aus den Versuchen bestimmten Grössen p zur Berechnung von $\frac{d}{dT} \ln \frac{p_0}{p}$ gibt keine befriedigenden Resultate. Bessere Resultate erhält man bei Anwendung der Interpolationsformeln, welche die Beziehung zwischen dem Dampfdruck und der Temperatur angeben.

2. Alle Formeln, welche die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur bei reinen Flüssigkeiten gut ausdrücken, sind in gewissen Temperaturgrenzen auch zu den gesättigten Lösungen anwendbar.

3. Die Anwendbarkeit der Formeln von Bertrand, Biot und Dupré-Hertz auf die gesättigten Lösungen führt zu dem Schlusse, dass die integrale Lösungswärme der absoluten Grösse nach mit steigender Temperatur abnehmen muss; der von Speranski gemachte Schluss, dass die integrale Lösungswärme konstant ist, ist weniger wahrscheinlich.

Zum Schluss möchte ich meinen aufrichtigsten Dank Herrn Prof. Speranski aussprechen, der mich zur Untersuchung dieser Frage aufforderte und stets sein lebhaftes Interesse für meine Arbeit äusserte.

[1]) Loc. cit. S. 87.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 691 (1901).

Kiew, Phys.-Chem. Laboratorium der Universität.
Juli 1911.

Ein einfaches Bad für konstante Temperatur zum Gebrauch sowohl oberhalb als auch unterhalb Zimmertemperatur.

Von

J. Livingston R. Morgan[1]).

(Beitrag aus den Havemeyer-Laboratorien der Columbia-University.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 2. 11.)

Der hier beschriebene Apparat soll dazu dienen, jede beliebige Temperatur von etwas oberhalb 0° bis zu solchen in der Nähe von 90° mit einer Genauigkeit von einigen Hundertsteln eines Grads aufrecht zu erhalten. Das Prinzip der Methode zur Temperaturregulierung besteht, kurz gesagt, darin, dass zu dem Bade nach Bedarf Wasser[2]) gefügt wird, das entweder wärmer oder kälter ist, je nachdem die konstant zu haltende Temperatur höher oder niedriger liegt als diejenige des Zimmers oder eines den untern Teil des Bads umgebenden Eis- oder Warmwasserbads. Die Luft des Zimmers wird auf diese Weise, im Gebiete mittlerer Temperatur für höhere Temperaturen als Kühlmittel, für niedrigere als Heizmittel verwendet, wird aber für die extremen Temperaturen unterstützt.

Die allgemeine Anordnung des Apparats ist zur Bequemlichkeit derer, die sich einen mit der geringsten Mühe zusammenstellen wollen, in der Figur mit einiger Ausführlichkeit wiedergegeben. Der Regulator ist solcher Art, dass er dem Quecksilbermeniskus bei allen Temperaturen annähernd die gleiche Lage einzunehmen gestattet. — Das Drehen eines Hahns nach Erreichung der gewünschten Temperatur veranlasst die spätere Ausdehnung oder Zusammenziehung der Flüssigkeit zu einer Beeinflussung des Meniskus und zur Aufrechterhaltung jener Temperatur.

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Foote [Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 740 (1900)] hat dieses Prinzip auf weniger bequeme und empfindliche Weise zum Konstanthalten einer niedrigen Temperatur benutzt, aber bei seinem Regulator sind Änderungen der konstant zu haltenden Temperatur, d. h. die teilweise Entleerung oder das weitere Füllen nicht leicht zu bewerkstelligen.

Die gewöhnliche und bequemste Gestalt des Regulators ist U-förmig. Der eine Schenkel besteht aus einer 3 cm weiten, 15 cm langen Röhre, an die ein mit Hahn versehener kleiner Trichter angesetzt ist. Am Boden dieser Röhre ist ein Platindraht in das Glas eingeschmolzen. Der untere Teil des andern Schenkels ist kapillar (6 mm Durchmesser

und 0·75 mm innere Weite). Dieses Rohr erstreckt sich ungefähr 6 cm weit aufwärts, und seine Fortsetzung besteht aus Glasrohr von 4 mm lichter Weite. Nachdem in den weiten Schenkel genügend Quecksilber gefüllt worden ist, um den kleinern Meniskus in dem kapillaren Schenkel bis ungefähr 3 cm unter das obere Ende der Kapillare zu heben, wird der Rest des weiten Schenkels einschliesslich des Trichterrohrs in der

üblichen Weise mit Toluol gefüllt. Eine mit einem Schraubengewinde versehene Fassung, die mittels einer Flügelschraube befestigt ist und eine Klemmschraube trägt, wird jetzt an der weitern Fortsetzung des Kapillarrohrs angebracht. Durch diese Fassung geht ein mit einem Schraubengewinde ausgestatteter Messingstab (von 2 mm Durchmesser), an dessen unteres Ende ein kurzes Stück Platindraht von 0·5 mm Durchmesser angelötet ist. Durch Auf- und Abdrehen dieses Stabs kann mit dem Meniskus in der Kapillaren bei jeder beliebigen Temperatur in der Nähe derjenigen, bei der der Hahn abgedreht worden war, kontakt hergestellt werden. Der steifere Stab, der das kurze Stück Platindraht trägt, erlaubt eine grössere Feinheit der Bewegung, als sie mit einem Stück dünnen Drahts von gleicher Länge möglich sein würde, wie ein solches bei einer vollständig kapillaren und am obern Ende nicht erweiterten Röhre notwendig wäre.

Das Wasser von höherer oder niedrigerer Temperatur, das dem Bade automatisch zugefügt werden soll, befindet sich in einem Gefäss von konstantem Niveau. Dieses Gefäss ist so angeordnet, dass der Wasserdruck 40 bis 50 cm Wasser nicht übersteigen kann. Solange dieser Druck nicht überstiegen wird, kann die Höhe des Niveaus schwanken.

Bei Wasser zu Kühlzwecken ist dieses Gefäss von konstantem Niveau zweckmässiger ein Bottich mit einem Loch am obern Rande, in das ein Gummistopfen mit einem Rohr passt, und wodurch der Überschuss des Wassers, das langsam und ununterbrochen einströmt, zum Ausguss abgeführt wird. In der Nähe des Bodens befindet sich ein ähnliches Loch, das ebenfalls mit einem Gummistopfen versehen ist. Letzterer trägt ein 5 cm weites Glasrohr. Durch dieses fliesst das für das Bad bestimmte Wasser. Wenn niedrigere Temperaturen gewünscht werden, wird dieser Bottich teilweise mit gestossenem Eis oder mit Schnee gefüllt. Für eine dauernde Strömung dieser Art muss der Bottich natürlich gross genug sein, um einen für 24 Stunden ausreichenden Eisvorrat aufnehmen zu können, oder er muss in Filz eingepackt oder in ein Kühlfass gesetzt werden.

Für die Warmwasserlieferung besteht dieses Gefäss von konstantem Niveau einfach aus einer ungefähr 500 ccm fassenden Metallkanne, die mit einem zum Ausguss führenden Überlauf und einem Ausfluss am Boden ausgestattet ist. Das Leitungswasser, das langsam und ununterbrochen in diese Kanne einfliesst, wird zuerst, indem man es durch eine über einem Brenner angebrachte Kupferschlange leitet oder mittels einer beliebigen andern käuflich zu habenden, rasch wirkenden Heiz-

vorrichtung erhitzt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Leitungswassers reguliert hier annähernd die Temperatur des Vorratswassers und soll so gross sein, dass die Temperatur im Gefäss von konstantem Niveau mindestens 5 oder 10° über der im Bade aufrecht zu erhaltenden liegt.

Für Temperaturen bis zu 10° wird man das Bad selbst am besten in einen andern, niedrigern und mit Eis oder Schnee und Salz gefüllten Behälter stellen, wodurch dem Bade eine zu niedrige Temperatur erteilt werden wird. In diesem Falle lässt man Leitungswasser einströmen, wodurch die Temperatur des Bads *erhöht* wird, wenn es nötig ist.

Für Temperaturen oberhalb 50° ist es am zweckmässigsten, das Bad in einen niedrigern Behälter zu setzen, in den das Wasser aus der Heizschlange direkt und andauernd mit einer Temperatur ungefähr 5° über der gewünschten einfliesst. Das Leitungswasser wird hier durch den Regulator einströmen gelassen, um das Bad zu *kühlen*, wenn das notwendig ist.

Das Bad selbst kann ein Elementenglas von zwei bis drei Litern Fassung oder auch ein grosses Becherglas sein. 3 cm von seinem obern Rande entfernt soll es ein Loch haben, das einen Gummistopfen enthält. Durch diesen führt eine Glasröhre, welche das überschüssige Wasser zum Ausguss ableitet. Die Rührung bewirkt man am einfachsten, indem man Luft durch eine einzige Windung von Zinnrohr, das am Boden angebracht und von vier kleinen Löchern durchbrochen wird, einbläst. Eine Pumpe für diesen Zweck kann man sich sehr einfach aus einer Saugpumpe und einem Zinngefäss mit einem Überlauf herstellen, wenn keine dauernde Druckluft zur Verfügung steht.

Die beiden Platindrähte des Regulators werden mit den Klemmschrauben eines Trockenelements oder eines Akkumulators verbunden, in Reihe geschaltet mit einem kleinen Relay, das verwendet werden muss, um das Funken im Regulator zu vermeiden. Dieses Relay ist so angeordnet, dass der Strom der Hausleitung, in Serie mit einer 16- oder 32-Kerzenlampe, in einem grossen Telegraphenempfänger, der mit den beiden andern Klemmen des Relays verbunden ist, entweder geschlossen oder geöffnet werden kann. An diesem Empfänger ist ein Messingbalken angebracht, ungefähr 5 mm oberhalb der niedrigsten Stellung des Arms, wenn er vom Magnet angezogen wird. An dem andern Ende des Empfängerarms ist mittels eines Drahts ein Gewicht von mehrern Pfund befestigt, so dass, wenn kein Strom durch den Empfänger fliesst, der Arm fest gegen den Balken drückt.

Der dünne Gummischlauch von 4 mm innerer Weite, der mit dem

Ausfluss des Gefässes von konstantem Niveau verbunden ist, wird nun über dem Empfängerarm und unter dem Balken hindurchgezogen. Dem Wasser wird auf diese Weise das Fliessen aus dem Vorratsgefäss nach dem Bade gestattet, wenn der Empfängerarm durch den Strom hinuntergezogen wird. Zu allen andern Zeiten wird der Gummischlauch durch das Gewicht fest zusammengequetscht, und das Strömen des Wassers verhindert. Das Bad soll so nahe wie möglich sowohl an den Empfänger wie an das Vorratsgefäss gebracht werden, um zu beträchtliche Strahlung zu vermeiden. Um dies zu erreichen, wird die Einflussröhre durch die Klammer, die den Regulator in seiner Lage hält, direkt an diesen befestigt[1]).

Für Temperaturen, für welche das Bad durch die einströmende Flüssigkeit gekühlt werden muss, lässt man das Wasser, entweder von der Temperatur der Leitung oder durch Eis gekühlt, durch den über den Empfänger zu dem Bad führenden Gummischlauch fliessen, während der Hahn des Regulators offen ist, und der Platindraht mit dem Quecksilbermeniskus im Kontakt steht, bis das Bad mit Wasser von der gewünschten Temperatur gefüllt ist. Der Zusatz von warmem Wasser mag ebenfalls erwünscht sein, falls es sich um Zeitersparnis handelt. Sobald das Bad die geforderte Temperatur angenommen hat, wird der Hahn des Regulators geschlossen und durch Drehen des mit Schraubengewinde versehenen Messingstabs der Platindraht, der mit dem Quecksilber in Kontakt gestanden war, genügend weit gehoben, dass er sich unmittelbar über dem Quecksilber befindet. Auf diese Weise wird der Strom unterbrochen, und der Zufluss von kaltem Wasser abgeschnitten. Das Relay muss in diesem Falle den Strom im Empfänger schliessen, wenn das Bad zu warm wird, d. h. wenn das Quecksilber mit der Platinspitze in Berührung steht. Sobald die Zimmerluft oder deren Unterstützung dies bewirkt, wird der Strom wieder sowohl im Relay wie im Empfänger geschlossen und das Gewicht gehoben, wodurch dem kalten Wasser der Zufluss ermöglicht wird, bis sich das Quecksilber von der Platinspitze entfernt, worauf das Gewicht von neuem niederfällt und das Wasser abschliesst. Falls das einfliessende Wasservolumen zu gross ist, so wird man beobachten, dass die Temperatur selbst nach dem Verschliessen des Wasserzuflusses noch weiter sinkt. Dies kann vermieden werden, indem man die Strömungsgeschwindigkeit am Anfang mit einem Schraubenquetschhahn reguliert, der auf dem Gummischlauch zwischen dem Empfänger und dem Bad sitzt. Der Hahn soll so eingestellt sein, dass die

[1]) Dieses Prinzip, ohne das Gewicht, ist schon in ähnlicher Weise zur Regulierung der Strömung von Gas verwendet worden.

Wirkung des zugesetzten Vorratswassers sofort nach dessen Abstellung aufhört.

Wenn das Bad durch den Zufluss von Vorratswasser erwärmt werden soll, so wird, gerade so wie vorher, nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur der Hahn des Regulators geschlossen[1]). Hier jedoch muss, umgekehrt wie im Falle der niedrigern Temperatur, der Zufluss des Vorratswassers geöffnet werden, wenn das Bad zu kalt ist, daher muss der Empfängerarm durch den Strom nach abwärts gezogen werden, wenn das Quecksilber und das Platin nicht in Kontakt stehen, d. h. wenn kein Strom durch das Relay fliesst. Um das zu erreichen, werden in dem Relay die Stellungen der isolierten Schraube und der mit einer Platinspitze versehenen vertauscht, so dass Strom durch den Empfänger fliessen wird, wenn keiner durch das Relay geht. Bei der ursprünglichen Füllung des Bads dürfen sich daher in diesem Falle Quecksilber und Platin nicht berühren, bevor der Hahn geschlossen ist, worauf der Draht abwärts geschraubt wird, bis er gerade Kontakt hat. Sobald dieser Kontakt infolge der Abkühlung des Bads unterbrochen wird, wird auch der Relaystrom unterbrochen, infolge wovon Strom durch den Empfänger fliesst. Dadurch wird dessen Arm nach unten gezogen und der Zufluss des warmen Wassers gestattet, bis wieder Kontakt hergestellt wird, worauf das Gewicht den nicht mehr angezogenen Arm hinunterzieht und den Gummischlauch zuquetscht.

Die Vorteile dieses Apparats sind die folgenden:

Jede beliebige Temperatur zwischen 0·1 und 90° kann mit einer Genauigkeit von wenigen Hundertsteln eines Grads in einer einzigen Gestalt des Bads, die einfach, leicht einstellbar und wohlfeil ist, aufrecht erhalten werden.

Ein kleines und durchsichtiges Bad kann ohne Einbusse an Feinheit der Einstellung benutzt werden.

Eine Reihe von Bestimmungen, wie etwa solche des spezifischen Gewichts, kann bei verschiedenen Temperaturen an einem Tage ausgeführt werden, denn für den Wechsel von einer konstanten Temperatur zu einer andern ist nur eine kurze Zeit erforderlich.

[1]) Es ist empfehlenswert (durch Betreiben des Empfängers mit der Hand), die gewünschte Temperatur im Bade so genau wie möglich einzustellen, bevor man den Hahn dreht und den Platindraht reguliert, denn andernfalls kann Quecksilber über das Platin hinausgetrieben werden und kleine Kügelchen bilden, die die Regulierung vernichten.

Laboratory of Physical Chemistry, Januar 1911.

Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Gesetze von Tate.

IV. Die Eichung eines Mundstücks und die Berechnung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichts einer Flüssigkeit aus dem Gewicht ihrer fallenden Tropfen.

Von

J. Livingston R. Morgan[1]).

(Beitrag aus den Havemeyer-Laboratorien der Columbia University.)

(Eingegangen am 30. 3. 11.)

Nachdem man, wie in der vorhergehenden Abhandlung[2]) beschrieben, das Gewicht eines ausschliesslich durch sein eigenes Gewicht von dem Mundstück abfallenden Tropfens bestimmt hat, zu welchen Zweck man mindestens je drei Kontrollwerte für die 30 Tropfen und den 5 Tropfenabzug benutzt, hat man als nächsten Schritt die Ermittlung der Konstanten K des Mundstücks, d. h. des Temperaturkoeffizienten der molekularen Funktion $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$, vorzunehmen.

In den frühern Arbeiten dieser Reihe[3]) wurde hierzu die Methode verwendet, die zuerst von Ramsay und Shields[4]) zur Berechnung der Oberflächenspannung aus der kapillaren Steighöhe benutzt, und die seit damals von allen andern Forschern auf diesem Gebiet befolgt worden ist. Diese Methode besteht in der Auswertung von k in der Gleichung[5]):

$$\gamma_1\left(\frac{M}{d_1}\right)^{2/3} = k(t_c - t_1 - 6), \tag{1}$$

mit Hilfe der zweiten, Differentialgleichung:

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Morgan, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 339 (1911).

[3]) I. Morgan und Stevenson, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 151 (1908). II. Morgan und Higgins, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 170 (1908).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 431 (1893).

[5]) Hier ist γ_1 die Oberflächenspannung in Dynen pro cm, d_1 die Dichte, beide bei der Beobachtungstemperatur t_1. M ist das Molekulargewicht der Flüssigkeit und k für nichtassociierte Flüssigkeiten eine Konstante, für die eine allgemeine

$$\frac{\gamma_1\left(\frac{M}{d_1}\right)^{2/3} - \gamma_2\left(\frac{M}{d_2}\right)^{2/3}}{t_2 - t_1} = k. \qquad (2)$$

Dabei erfolgt die Bestimmung des Molekulargewichts der Substanz in flüssigem Zustande aus der Beziehung dieses Wertes von k zu dem auf die gleiche Weise für eine andere als Normalflüssigkeit geltende Substanz gefundenen oder zu dem Mittel der k-Werte, die sich für mehrere derartige Substanzen ergeben hatten. Die aus den Steighöhen auf diese Weise erhaltenen Resultate können kaum als befriedigend betrachtet werden, denn die so berechneten k-Werte zeigen erhebliche Abweichungen vom Mittelwert und zwingen zu dem Schluss, dass die meisten Stoffe in flüssigem Zustand entweder schwach associiert (z. B. Anilin $k = 2{\cdot}01$—$2{\cdot}053$, und Pyridin $k = 2{\cdot}07$) oder schwach dissociiert sind (Chinolin $k = 2{\cdot}21$—$2{\cdot}44$), wenn man sich einen solchen Vorgang in einer reinen Flüssigkeit vorstellen kann.

Dieser nach (2) für eine beliebige Flüssigkeit berechnete Wert von k sollte dann in (1) substituiert werden, um die kritische Temperatur jener Flüssigkeit zu liefern, aber wie schon Dutoit und Friderich[1]) bemerkt haben, ist die Übereinstimmung dieser aus den kapillaren Steighöhen ermittelten Werte mit den direkt erhaltenen so unbefriedigend (Anilin, Chinolin, Pyridin usw.), dass die Beziehung für die Berechnung der kritischen Temperatur von keinem grossen Wert ist.

Ein Blick auf Gleichung (2) zeigt wenigstens eine mögliche Ursache eines grossen Teils der Verschiedenheit der aus (2) für die verschiedenen Stoffe berechneten k-Werte, nämlich den Fehler, der durch einen bekannten Fehler in einem der Versuchsergebnisse in k veranlasst wird. So wird der prozentuelle Fehler von k, wenn man

---

Gültigkeit angenommen wird, und die gleich 2·12 Erg ist, und t_c ist die kritische Temperatur.

Dieses Gesetz kann natürlich auch in Gestalt einer Proportion ausgedrückt werden, in welchem Falle die willkürliche Konstante 6 verschwindet. Wir haben dann für beliebige zwei nichtassociierte Flüssigkeiten:

$$\gamma'\left(\frac{M'}{d'}\right)^{2/3} : \left(\gamma''\frac{M''}{d''}\right)^{2/3} = (t_c' - t') : (t_c'' - t''),$$

mit andern Worten: bei Temperaturen, die gleich weit von der kritischen Temperatur entfernt sind (d. h. in übereinstimmenden Zuständen), ist der Wert des Ausdrucks $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ für alle nichtassociierten Flüssigkeiten gleich gross.

[1]) Arch. Sc. phys. Genève **9**, 128 (1900).

dieses aus (2) berechnet, nicht gleich dem ursprünglichen Versuchsfehler sein, sondern gleich diesem multipliziert mit einem Faktor, der um so grösser ist, je kleinere Werte das Temperaturintervall $t_2 - t_1$ hat, denn der tatsächliche Fehler im Werte von $\gamma_1 \left(\frac{M}{d_1}\right)^{2/3}$ wird dann vollständig in die Differenz $\gamma_1 \left(\frac{M}{d_1}\right)^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{M}{d_2}\right)^{2/3}$ übernommen, die nur ein Zehntel oder ein Zwanzigstel oder ein noch kleinerer Bruchteil von $\gamma_1 \left(\frac{M}{d_1}\right)^{2/3}$ zu sein braucht, in welchem Falle der prozentuelle Fehler der Differenz und folglich auch von k zehn- oder zwanzigmal so gross sein wird, als derjenige der ursprünglichen Beobachtung, oder sogar ein noch höheres Vielfaches von ihm. Dieser Fehler wird natürlich durch einen Fehler in $\gamma_2 \left(\frac{M}{d_2}\right)^{2/3}$ erhöht oder erniedrigt werden, jenachdem dieser das entgegengesetzte oder das gleiche Vorzeichen hat, wie derjenige von $\gamma_1 \left(\frac{M}{d_1}\right)^{2/3}$, und ferner wird er beeinflusst werden durch die Beziehung des Fehlers von $t_2 - t_1$ zu demjenigen von t_1 oder von t_2.

Die Erkenntnis dieses Fehlers und dessen angestrebte Vermeidung, dadurch, dass man $t_2 - t_1$ so gross wie möglich macht, hat häufig den Erfolg, statt die Schwierigkeiten zu beheben, sie nur zu erhöhen. Das ist der Fall mit Flüssigkeiten von grosser Viskosität, die, besonders wenn sie von niedriger Dichte begleitet wird, die in einer Kapillare von sehr geringer Öffnung bei niedrigen Temperaturen gemessenen Steighöhen wahrscheinlich fehlerhaft gestaltet, während bei höhern Temperaturen, bei denen diese Schwierigkeit zum Teil oder ganz wegfällt, nur der Fehler infolge des kleinen Werts der zu messenden Steighöhe, ein Fehler, der ebenfalls erheblich sein kann, zurückbleibt. In dieser Hinsicht bietet die Tropfengewichtsmethode einen entschiedenen Vorteil über diejenige der kapillaren Steighöhen zur Bestimmung der Oberflächenspannung, denn mit der neuen Form des Apparats lässt sich der Fehler, der vorhanden sein kann, durch Wägen einer grössern Anzahl von Tropfen bei den höhern Temperaturen konstant halten (worauf es ankommt), und Fehler, die von Änderungen der Zähigkeit herrühren, treten nicht auf. Das Nichtvorhandensein dieser Fehler zeigt sich auch deutlich in der Arbeit von Morgan und Higgins (mit der ältern Form des Apparats). Sie finden selbst mit Hilfe von (2) k-Werte aus den extremen Werten der Tropfengewichte für Anilin, Pyridin und

Chinolin, die praktisch identisch sind mit denjenigen für die andern drei Flüssigkeiten: Benzol, Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff. Dies steht in auffallendem Gegensatz zu den oben angegebenen, nach der Steighöhenmethode gefundenen Resultaten.

Wir können deshalb aus dem Obigen schliessen, dass bei der Berechnung von k aus Gleichung (2) auf dem üblichen Wege selbst kleine, unregelmässige Versuchsfehler (und es muss zugestanden werden, dass diese bei der Steighöhenmethode selten abwesend sind) zuweilen so vergrössert werden, dass sie die Resultate völlig bedeutungslos, wenn nicht durchaus irreführend gestalten, während in allen Fällen die Schwankung in dem aus (2) berechneten Wert von k selbst diejenigen Versuchsergebnisse, die äusserst genau sind, nur mässig gut erscheinen lassen wird[1]).

Um diesen Fehler bei der Berechnung von k aus (2) (sowohl für das Tropfengewicht wie für die Steighöhe) zu vermeiden, so dass sich die Resultate mit der neuen Gestalt des Apparats direkt mit den aus der Steighöhe erhaltenen vergleichen lassen, und ein neues Mundstück so rasch wie möglich geeicht werden kann, ist mit äusserst befriedigendem Erfolg zu einer andern Methode der Berechnung von k übergegangen worden. Falls Gleichung (1) gilt, d. h. wenn der Wert der Funktion $\gamma_1\left(\frac{M}{d_1}\right)^{2/3}$ für alle nichtassociierten Flüssigkeiten bei übereinstimmenden Temperaturen der gleiche ist, mit andern Worten, nur eine Funktion der reduzierten Temperatur $(t_c - t_1 - 6)$ darstellt, so sollte der Wert des molekularen Temperaturkoeffizienten k, berechnet aus (1) mit Hilfe der bekannten kritischen Temperatur für irgend eine Flüssigkeit, zu der richtigen kritischen Temperatur einer beliebigen andern derartigen Flüssigkeit führen, wenn deren Daten (d. h. w, M und d) mit diesem Wert von k in (1) substituiert werden. Aus einer Reihe von Resultaten für irgend eine Normalflüssigkeit würden wir dann unter Benutzung des bekannten Werts von t so viele Werte von k erlangen, als Einzelresultate vorliegen, und wir können einen Mittelwert finden, der bei der Substitution in (1) die Änderung des Werts der Funktion $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ mit der Temperatur für diese Flüssigkeit und für alle andern normalen Flüssigkeiten angeben würde bis zu 6° unterhalb der kritischen Temperatur, wo ihr Wert gleich Null würde. Natürlich würde, falls keine Versuchsfehler vorhanden wären, dieser Wert von k

[1]) Dies zeigt sich an den Zwischenwerten von k, die auf diese Weise von Morgan und Higgins gefunden wurden, wo der grösste variable Versuchsfehler nicht grösser ist als einige Hundertstel eines Prozents.

identisch mit dem nach (2) gefundenen sein. Wenn dagegen ein Fehler vorhanden ist, so wird hier, im Gegensatz zu der auf (2) gegründeten Methode, der prozentuelle Fehler von k der gleiche sein wie derjenige des ursprünglichen experimentellen Ergebnisses selbst.

Wenn jetzt dieser als Mittelwert bestimmte k-Wert für irgend eine Normalflüssigkeit von bekannter kritischer Temperatur in (1) mit den Daten für eine andere nichtassociierte Flüssigkeit substituiert wird, so sollte der Wert von ihrem berechneten t_c (innerhalb der der experimentellen Genauigkeit entsprechenden prozentuellen Fehlergrenzen) der gleiche sein, einerlei, welches die Temperatur t sein mag; und das Mittel aus diesen Einzelwerten sollte, vorausgesetzt, dass das Gesetz (1) zutrifft, nahe mit der beobachteten kritischen Temperatur jener Flüssigkeit übereinstimmen. Hier würde, falls das Ergebnis bei einer Temperatur von denjenigen bei den andern abweicht, ein unvorhergesehener Fehler angezeigt werden, und dieser Wert wäre genau zu prüfen, bevor man ihn in das Durchschnittsergebnis einreiht.

Diese Methode ist es, die für die Eichung eines Mundstücks gewählt wurde. Dabei diente Benzol ($t_c = 288{\cdot}5^0$) als Normalflüssigkeit. Ausser seiner Verwendung als Mittel zur Berechnung des molekularen Temperaturkoeffizienten k kann es auch zur Berechnung des Faktors dienen, der erforderlich ist, um aus dem Tropfengewicht für irgend ein Mundstück unmittelbar die Oberflächenspannung zu erhalten, und auch zum direkten Vergleich der Oberflächenspannungsresultate verschiedener Beobachter, selbst wenn die Bestimmungen nicht bei den gleichen Temperaturen ausgeführt worden sind.

In Tabelle 1 sind die k-Werte angegeben, die in Gleichung (1) notwendig sind, sowohl für die Steighöhen- wie für die Tropfengewichtsresultate, um dem Benzol seine beobachtete kritische Temperatur von $188{\cdot}5^0$ zu erteilen.

Ein Vergleich der Mittelwerte von k, die notwendig sind, um $t_c = 288{\cdot}5$ zu geben, zeigt, dass, obgleich Renard und Guye (ebenso wie Morgan und Higgins) in Gegenwart von Luft arbeiteten, ihre Resultate von den von Ramsay und Shields unter Luftausschluss erhaltenen weniger abweichen als diejenigen von Ramsay und Aston, bei denen ebenfalls die Luft ausgeschlossen war. Ausser wenn die Flüssigkeit in erheblichem Masse Luft auflöst, sollten wir demnach in und ohne Gegenwart von Luft die gleichen Ergebnisse erwarten.

Die k-Werte für die verschiedenen Temperaturen scheinen auch im Falle des Tropfengewichts besser übereinzustimmen als in dem-

Tabelle 1.

Benzol; $M = 78$, $t_c = 288{\cdot}5°$.

t	α	γ	$\omega\left(\frac{u}{\alpha}\right)$	k aus (1)
		Renard und *Guye*[1])		
11·4	0·888	28·83	569·68	2·1014
31·2	0·867	26·68	535·68	2·1316
55·1	0·842	23·53	481·74	2·1185
68·5	0·827	21·70	449·63	2·1011
78·3	0·815	20·51	429·13	2·1015
			Mittel	2·1108
		Ramsay und *Shields*[2]).		
80			425·1	2·0948
90			404·5	2·1013
100			384·0	2·1041
110			362·9	2·1038
120			351·6	2·1022
			Mittel	2·1012
		Ramsay und *Aston*[3]).		
11·2	0·8871	29·21	575·6	2·1216
46·0	0·8500	24·71	502·3	2·1239
78·0	0·8147	20·70	433·1	2.1179
			Mittel	2·1211
		Morgan und *Higgins*[4]).		
11·4	0·888	35·235	696·32	2·4585
30·2	0·868	32·350	649·02	2·5724
53·2	0·844	28·866	590·05	2·5710
68·5	0·827	26·530	459·71	2·5686
			Mittel	2·5702

jenigen der Steighöhe. Dies ist indessen, besonders bei der neuen Gestalt des Apparats, zu erwarten, denn das kleinere Gewicht eines einzelnen Tropfens bei den höhern Temperaturen kann durch Erhöhung der Gesamtzahl der gewogenen Tropfen kompensiert werden, während bei der kapillaren Steighöhenmethode selbst die ursprünglich kleine

[1]) Journ. Chim. Phys. 5, 81 (1907). Kapillare Steighöhe in Gegenwart von Luft. Resultate von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ umgerechnet, um Gleichförmigkeit zu erzielen. Dies gilt auch für die spätern Ergebnisse dieser Forscher, die die Funktionswerte nur bis zum Dezimalpunkt angeben.

[2]) Loc. cit. Kapillare Steighöhe, Abwesenheit von Luft.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 91 (1894). Dieselben Bedingungen wie Ramsay und Shields.

[4]) Loc. cit. Tropfengewichte.

Steighöhe mit zunehmender Temperatur abnimmt, wodurch die Erhöhung des prozentischen Fehlers eintritt.

Verwenden wir für irgend eine Flüssigkeit die Gleichung:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k\,(t_c - t - 6)$$

als Vergleichsmittel bei irgend einer Temperatur, so ist klar, dass, da M, t_c, t und d als gleich gross angenommen werden, γ in jedem Falle seinem Werte von k proportional sein muss. Wir haben dann für die Ergebnisse verschiedener Beobachter bei der gleichen Temperatur:

$$\gamma_1 : \gamma_2 = k_1 : k_2, \tag{3}$$

wo γ_1 und γ_2 die Oberflächenspannungen von Benzol bedeuten, die bei dieser Temperatur von verschiedenen Beobachtern, deren mittlere Konstanten für Benzol bei andern Temperaturen k_1 und k_2 sind, gefunden worden wären. Das gilt natürlich auch für den Vergleich von Tropfengewichten und Oberflächenspannungen, wo wir, auch bei der gleichen Temperatur, haben:

$$w : \gamma = K : k. \tag{4}$$

Hier bedeutet w das Gewicht in Milligrammen und K die Konstante für die Tropfengewichtsmethode, auf ähnliche Weise berechnet wie k.

Da ferner das Verhältnis von γ für Benzol zu γ für eine beliebige andere Flüssigkeit bei derselben Temperatur, wie es von einem Beobachter gefunden worden ist, innerhalb der Fehlergrenze das gleiche sein muss, wie das unter ähnlichen Bedingungen von jedem andern Beobachter gefundene, so gilt offenbar:

$$\frac{\gamma_B}{\gamma_x} = \frac{\gamma'_B}{\gamma'_x},$$

wo γ_x und γ_x die Werte sind, die resp. von zweien der Beobachter für die zweite Flüssigkeit, wiederum bei der gleichen Temperatur, gefunden worden sind. Durch Verbindung dieser Gleichung mit den Proportionen (3) und (4) und Beachtung, dass diese Verhältnisse unter den gleichen Temperaturbedingungen auch gleich $\frac{w_B}{w_x}$ sein müssen, finden wir:

$$\gamma_x : \gamma'_x = k : k_1$$

und:

$$w_x : \gamma_x = K : k,$$

d. h. die Oberflächenspannungen derselben Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur, wie sie von verschiedenen Be-

obachtern gefunden werden würden, sind proportional den von ihnen gefundenen mittlern k-Werten von Benzol. Das in Milligrammen ausgedrückte Tropfengewicht irgend einer Flüssigkeit steht zu der in Dynen pro Zentimeter ausgedrückten Oberflächenspannung bei der gleichen Temperatur im selben Verhältnis wie der K-Wert für die betreffende Spitze zum k-Wert der Oberflächenspannung, wenn beide für Benzol mit Hilfe von (1) unter Benutzung von $t_c = 288{\cdot}5^0$ ermittelt worden sind.

Die Beziehung des Tropfengewichts zur Oberflächenspannung, für die gleiche Temperatur beider, kann daher aus der Gleichung:

$$\gamma_{\text{Dynen}} = w_{\text{mg}} \times \frac{k}{K} \qquad (5)$$

gefunden werden, worin man, da die Konstanten k der drei Beobachter nicht sehr befriedigend übereinstimmen, für k wohl am besten das Mittel aus ihren Werten benutzen wird. Wir würden so für das von Morgan und Higgins benutzte Mundstück die Umformungsgleichung haben:

$$\gamma_{\text{Dynen}} = w_{\text{mg}} \times \frac{2{\cdot}1110}{2{\cdot}5702} = 0{\cdot}82134\ w_{\text{mg}}.$$

Anstatt mit Hilfe der obigen Beziehungen alle γ- und w-Werte auf eine γ-Form umzurechnen, um die Untersuchungen über andere Flüssigkeiten durch verschiedene Beobachter zu vergleichen (in welchem Falle die Temperaturen gleich sein müssten), können wir auf einfachere Weise das erwünschte Ziel auf einem andern Wege erreichen, indem wir die obigen Mittelwerte $k_{\text{R. u. G.}}$, $k_{\text{R. u. S.}}$, $k_{\text{R. u. A.}}$ und $k_{\text{M. u. H.}}$ beibehalten.

Da beim Vergleich der Resultate der verschiedenen Beobachter an irgend einer neuen Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe von Gleichung (1) und der normalen Konstanten k der für M angenommene Wert der gleiche sein wird, und d überall dieselbe Funktion der Temperatur sein wird, während in jedem Falle bei der gleichen Temperatur γ proportional dem entsprechenden Wert von k sein wird, so ist klar, dass, wenn das normale k (d. h. der für Benzol gefundene Wert) auch der wirkliche und richtige molekulare Temperaturkoeffizient der neuen Flüssigkeit ist, auch derselbe Wert von t_c (innerhalb der Versuchsfehler) für alle Temperaturen gefunden werden wird, nicht nur aus den Resultaten eines Beobachters, sondern auch unabhängig vom Ursprung der Ergebnisse. Ein konstanter Wert des berech-

neten t_c bei allen Temperaturen deutet darauf hin, dass der normale molekulare Temperaturkoeffizient k für Benzol auch für diese Flüssigkeit der richtige ist, und dass infolgedessen die Flüssigkeit nicht associiert ist, trotz des irreführenden Wertes von k, der nach Gleichung (2) gefunden werden könnte.

Wir finden dann in obigem nicht nur eine neue Definition des normalen Molekulargewichts im flüssigen Zustand, sondern auch eine Methode zum Vergleich der Oberflächenspannungsergebnisse einer beliebigen Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen untereinander oder mit den Tropfengewichten, denn die Konstante t_c, in jedem Falle für die Flüssigkeit aus dem normalen spezifischen Benzolwert von k berechnet, sollte nach den Ergebnissen aller Beobachter innerhalb der Versuchsfehlergrenzen immer dieselbe sein.

Das obige Ergebnis kann auch graphisch dargestellt werden, indem man die Änderung der Funktion $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ mit der Temperatur aufträgt. Hier werden die Werte von t von 0° aufwärts auf der vertikalen Achse aufgetragen, während diejenigen von $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ von 0 aufwärts nach links auf der horizontalen Achse gerechnet werden, so dass die Temperaturachse die Achse für $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ bei dem Wert $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = 0$ schneidet. Die Linie, die den Mittelwert für Benzol darstellt, beginnt bei 0°, wo $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ gross ist, und läuft bis zu dem rechten Ende, wo sie die Temperaturachse im Punkte $t_c - 6$ (d. i. bei $288{\cdot}5^\circ$) schneidet, und in welchem Punkte der Wert gleich Null wird. Zeichnet man den beobachteten Punkt $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ für irgend eine neue nichtassociierte Flüssigkeit bei der zugehörigen Temperatur ein, und zieht man durch diesen Punkt eine Linie parallel zu derjenigen für Benzol, d. h. von derselben Neigung k, so finden wir im Schnittpunkt mit der Temperaturachse den Wert von $t_c - 6$ für die betreffende Flüssigkeit. Durch Wiederholung dieses Verfahrens mit andern Punkten, d. h. bei andern Temperaturen für dieselbe Flüssigkeit erhalten wir eine Reihe von parallelen Linien, von denen jede zu einem Wert von $t_c - 6$ führt. Das Mittel aus diesen Werten, vorausgesetzt, dass die Unterschiede innerhalb der Fehlergrenzen liegen, ist dann der richtige Wert von $t_c - 6$, und die Neigung k, d. h. der Wert für Benzol, der benutzt worden ist, ist

der richtige Wert für diese Flüssigkeit, die infolgedessen ebenfalls nichtassociiert sein kann.

In den Tabellen 2—6 sind die auf obige Weise für die Tropfengewichte und für die Oberflächenspannungen aus den kapillaren Steighöhen berechneten Werte von t für Anilin, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Pyridin und Chinolin zusammengestellt. Dabei ist in jedem Falle der oben für Benzol mit einem $t_c = 288{\cdot}5$ gefundene Wert von k benutzt worden.

Tabelle 2.

Anilin; $M = 93$; t_c beob. $= 426°$.

t	d	γ	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c ber. aus (1)
Renard u. *Guye*, $k_B = 2{\cdot}1108$.				
10·2	1·026	42·60	859·61	423·4°
30·1	1·010	40·71	830·13	429·4
54·5	0·990	37·92	783·61	431·6
66·0	0·979	36·24	754·49	429·4
			Mittel	428·5°
Dutoit u. *Friderich*[1]) $k_B = 2{\cdot}1012$.				
19·5	1·018	40·84	827·0	419·1°
44·4	0·999	38·36	787·8	425·3
77·7	0·970	35·06	734·6	433·3
			Mittel	425·9°
Ramsay u. *Shields*, $k_B = 2{\cdot}1012$.				
132·1	0·9212	30·23	655·4	450·0°
184·5	0·8720	24·36	547·8	451·2
Morgan u. *Higgins*, $k_B = 2{\cdot}5702$.				
29·0	1·0138	49·362	1004·03	425·7°
51·7	0·9944	45·902	945·76	425·7
67·1	0·9810	43·588	906·24	426·7

Tabelle 3.

Tetrachlorkohlenstoff; $M = 153{\cdot}8$; t_c beob. $= 283{\cdot}2°$.

Ramsay u. *Shields*.

t	d	γ	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c aus (1)
80	—	—	414·6	283·2°
100	—	—	372·3	283·2
			Mittel	283·2°

[1]) Arch. sc. phys. et nat. **9**, 105 (1900). Da keine Resultate für Benzol angegeben sind, ist es unmöglich, ihren Wert für k_B zu berechnen, so dass der von Ramsay und Shields, die unter den gleichen Bedingungen gearbeitet haben, benutzt wurde.

t	d	γ	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$		t_c aus (1)
		Ramsay u. *Aston.*			
11·8	—	—	565·7		284·6
46·4	—	—	492·6		284·2
78·0	—	—	426·3		285·0
				Mittel	284·6°
		Renard u. *Guye.*			
11·8	1·610	26·93	562·76		284·4°
23·8	1·587	25·74	543·08		287·1
33·0	1·569	24·60	522·99		286·8
44·5	1·546	23·21	498·32		286·6
55·3	1·525	21·97	476·01		286·8
68·0	1·500	20·38	446·46		285·5
				Mittel	286·2°
		Morgan u. *Higgins*[1]).			
24·2	1·5823	30·981	654·946		285·0°
54·0	1·5240	26·685	578·397		285·1

Tabelle 4.

Chlorbenzol; M = 112·5; t_c beob. = 360°.

t	d	γ	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$		t_c aus (1)
		Ramsay u. *Shields.*			
150	—	—	423·2		357·4°
180	—	—	360·5		357·6
200	—	—	319·1		357·9
				Mittel	357·6°
		Ramsay u. *Aston.*			
9·5	1·1182	33·71	729·1		359·2°
45·6	1·0795	29·30	648·8		357·5
77·8	1·0444	25·66	581·0		357·7
131·3	0·9836	19·93	469·8		357·8
				Mittel	358·1°
		Renard u. *Guye.*			
10·7	1·117	33·47	724·53		359·9°
39·0	1·087	29·83	657·06		356·6
50·8	1·073	28·49	633·47		356·9
64·0	1·059	27·02	606·07		357·1
73·8	1·048	25·99	587·04		357·9
86·0	1·034	24·67	562·70		358·6
100·0	1·017	23·16	533·70		358·8
119·3	0·993	21·04	492·62		358·7
126·9	0·985	20·30	477·87		359·3
				Mittel	358·2°

[1]) Spätere Versuche mit dem einfachern Apparat mit einem Mundstück von 4·6 mm, wo die Beherrschung des Tropfens sicherlich eine vollkommene ist, führen hier zu dem Ergebnis 283·1°. Daraus geht hervor, dass hier mit diesem grossen Mundstück (6·2 mm) selbst bei dieser langen Flüssigkeitssäule in der Bürette, der Tropfen nicht ausschliesslich durch sein eigenes Gewicht fiel. Dies wird in einer spätern Abhandlung erörtert werden.

Morgan u. *Higgins*[1]).

t	d	γ	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c aus (1)
8·2	1·1200	41·082	887·717	359·6°
39·2	1·0856	36·628	808·106	359·6
50·8	1·0730	34·990	778·000	359·5
63·9	1·0590	33·200	744·690	359·7
72·2	1·0498	32·054	723·180	359·6

Tabelle 5.

Pyridin; M = 79; t_c beob. = 344·2°.

t	d	γ	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c aus (1)
		Renard u. *Guye.*		
10·5	0·991	36·67	679·22	338·3°
39·2	0·963	33·58	633·99	345·6
58·8	0·943	30·48	583·57	335·0
74·2	0·927	28·32	548·44	340·0
91·1	0·911	26·16	512·52	345·6
108·2	0·894	24·19	479·91	341·6
			Mittel	341·0°
		Ramsay u. *Shields.*		
17·0	0·9825	38·40	715·3	362·8°
46·2	0·9512	34·17	650·3	360·7
		Dutoit u. *Friderich.*		
17·5	0·985	36·69	682·7	348·4°
56·3	0·946	30·86	589·6	342·9
78·6	0·923	28·53	554·0	348·3
91·0	0·911	26·54	521·1	345·0
			Mittel	346·2°
		Morgan u. *Higgins.*		
10·5	0·991	45·804	848·401	346·6°
39·2	0·962	40·980	774·236	346·4
58·8	0·943	38·000	727·546	347·9[2])
74·2	0·927	35·370	684·962	346·7

Tabelle 6.

Chinolin; M = 129; t_c beob. < 520°.

t	d	γ	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c aus (1)
		Ramsay u. *Shields.*		
15·4	1·098	45·13	1082·0	536·3°
78·4	1·044	37·44	928·7	526·4

[1]) Messungen mit der spätern Gestalt des Apparats nach dem üblichen Verfahren, führten zu einem Wert von t_c von 357·5° anstatt 359·6°, was in besserer Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Ramsay und Shields steht.

[2]) Fehler infolge mangels an Rührung, siehe Originalabhandlung.

Bolle u. *Guye*[1]), $k_B = 2{\cdot}1012$.

t	d	γ	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$		t_c aus (1)
10·5	1·1013	41·34	1054·6		518·4°
57·6	1·0641	40·10	982·1		531·0
108·2	1·0233	34·36	863·8		525·3
149·8	0·9299	28·24	756·9		515·0
				Mittel	522·4°

Renard u. *Guye*[2]).

t	d	γ	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$		t_c aus (1)
8·2	1·103	44·71	1069·27		520·8°
31·0	1·084	41·97	1015·42		517·1
55·0	1·066	39·36	962·96		517·2
65·2	1·058	38·20	939·29		516·0
80·5	1·046	36·50	904·34		514·9
98·0	1·032	34·71	867·75		515·1
				Mittel	516·9°

Morgan u. *Higgins*.

t	d	γ	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$		t_c aus (1)
30·7	1·0852	51·525	1245·68		521·4°
55·0	1·0658	48·344	1182·91		521·3
65·0	1·0576	47·053	1157·27		521·3

Ein Blick auf die t_c-Werte, die aus den kapillaren Steighöhenresultaten für die fünf weitern Flüssigkeiten berechnet wurden, wobei für alle die normale Änderung des Werts der Funktion $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ pro Grad, wie sie sich für Benzol ergab, Anwendung fand, wird zeigen, dass im allgemeinen entweder kein ausgesprochener Gang in den Werten für irgend einen Fall vorhanden ist, oder dass dort, wo ein solcher Gang auftritt, ihm entweder durch einen entgegengesetzten Gang oder das Ausbleiben jedweden Gangs in den Arbeiten eines der andern Beobachter widersprochen wird, und dass durchwegs die Mittelwerte aus den Tropfengewichten (innerhalb angemessener Fehlergrenzen) mit denen der andern übereinstimmen. Was das Anilin anbelangt, so zeigt sich die Abwesenheit eines Gangs allerdings nur bei Renard und Guye, deren Resultat bei 66° ebenso hoch ist, wie bei 30·1°, obgleich der Wert dazwischen höher liegt. Aber diese Unregelmässigkeit zeigt jedenfalls mit Sicherheit die Möglichkeit eines Fehlers bis zu 0·5 %. Es ist hier indessen zu beachten, dass sich das Anilin ausser durch

[1]) Journ. Chim. Phys. 3, 40 (1905), kapillare Steighöhe, k_B wie für Ramsay und Shields benutzt, da keine Werte für Benzol gefunden wurden.

[2]) Die Verfasser verwendeten hier Chinolin, das nicht unmittelbar vor den Messungen frisch destilliert worden war. Bei Tropfengewichtsbestimmungen werden ohne diese Massregel ungefähr gerade 1 % zu niedrige Werte gefunden, was zu einem t_c-Wert von ungefähr 516° führt.

seine hohe Viskosität, noch durch eine äusserst grosse Klebrigkeit auszeichnet, die so beharrlich ist, dass die Spuren der Flüssigkeit nur durch irgend ein Lösungsmittel aus einer Röhre entfernt werden können. Die Vereinigung dieser beiden Eigenschaften wird daher beim Anilin mehr als bei jeder andern Flüssigkeit einen Zweifel auf die Resultate fallen lassen bei jeder Methode, für die die Stellung massgebend ist, welche eine Flüssigkeitssäule in einer Kapillare einnimmt, wenn diese Säule über ihren Normalstand hinaufgesogen und dann wieder in denselben fallen gelassen wird. Selbst bei der Tropfengewichtsmethode muss die grösste Sorgfalt darauf verwendet werden, diese Flüssigkeit ausserhalb der Kapillare zu halten, bevor die Flüssigkeit für den ersten Tropfen überströmen gelassen wird, denn sonst bilden sich aus der adhärierenden Flüssigkeit Fäden, die vor dem Tropfen herausgedrängt werden; und zwischen den Bestimmungen muss die Tropfröhre mit Äther gereinigt und getrocknet werden.

Die Resultate von Ramsay und Shields für Anilin, Pyridin und Chinolin sind wahrscheinlich unrichtig, da sie von den Ergebnissen der andern Forscher, die dieselbe Methode benutzten, abweichen. Dass im Falle des Anilins der von ihnen gefundene hohe Wert nicht nur die Folge des Gangs ist, zeigt sich an der Tatsache, dass Renard und Guye bei 175°, d. h. bei einer Temperatur zwischen den Versuchstemperaturen von Ramsay und Shields einen Wert von nur 436·8° (gegenüber deren Ergebnis: 450°) finden, also einen etwas mehr als 1% grössern Wert als bei 54·5°.

Wenn man ferner bedenkt, dass die Resultate nach dem Tropfengewicht so frei von einem veränderlichen Fehler sind, dass das k für Benzol aus (1), wie es oben verwendet wurde, praktisch denselben Wert besitzt, wie das für alle Flüssigkeiten aus (2) gefundene, wo die k-Werte aus der Steighöhe, wie sie sich aus (2) berechnen, für alle in unregelmässiger und bedeutungsloser Weise variieren, so muss man zugeben, dass diese Methode der Auffindung von k aus (1) die Schlussfolgerung rechtfertigt, dass alle diese Flüssigkeiten, nicht nur nach dem Tropfengewicht, sondern auch nach der kapillaren Steighöhe absolut nicht associiert sind, d. h. denselben molekularen Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung besitzen, wie das als Normalflüssigkeit genommene Benzol, trotz der (aus der kapillaren Steighöhe) nach Gleichung (2) gefundenen bedeutungslosen k-Werte, welche sich zwischen 1·88 und 2·44 bewegen, anstatt den normalen Wert 2·12 zu zeigen.

Es ist von Walden[1]) gezeigt worden, dass sich die kritische Temperatur einer Flüssigkeit aus der Oberflächenspannung auch nach einer Methode finden lässt, die die Kenntnis des Molekulargewichts nicht notwendig macht. Diese Methode gründet sich auf die Kenntnis des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung und desjenigen der Kapillaritätskonstante. Da das Tropfengewicht der Oberflächenspannung und das Tropfenvolumen $v = \frac{w}{d}$ der Kapillaritätskonstante proportional ist, muss diese Methode auch auf die obigen Tropfenresultate anwendbar sein. Walden fand, dass von den Werten α' und α'' in den Gleichungen:

$$w_t = w_0(1 - \alpha' t_c) \quad \text{und:} \quad v_t = v_0(1 - \alpha'' t),$$

jeder der kritischen Temperatur in solcher Weise annähernd umgekehrt proportional ist, dass eine Änderung des einen durch die entgegengesetzte Änderung des andern kompensiert wird, so dass das Mittel zur richtigen kritischen Temperatur führt.

Durch Verbindung der beiden Beziehungen:

$$\alpha' . a = t_c' \quad \text{und:} \quad \alpha'' . b = t_c''$$

unter Beachtung, dass $\frac{t_c' + t_c''}{2} = t_c$, wo a und b Konstanten sind, finden wir:

$$t_c = \text{konst.} \frac{\alpha' + \alpha''}{\alpha' \alpha''}. \qquad (6)$$

Man wird hier selbstverständlich bemerken, dass die α'- und α''-Werte dem gleichen Fehler unterliegen wie k nach (2), aber trotzdem sollte, wenn die Beziehung richtig ist, dies (6) zu praktisch den gleichen, oben gefundenen Werten von t_c führen, wenn der Wert der Konstante für Benzol gefunden wird. Die für das Tropfengewicht gefundenen Werte von α' und α'' sollten natürlich dieselben sein, wie die für die Oberflächenspannung berechneten, denn sie stellen nur eine prozentuelle Änderung der Eigenschaft pro Grad dar. In Tabelle 7 sind diese Werte, wie sie sich aus den Tropfengewichten nach Morgan und Higgins ergeben, wie auch die von Walden aus dem Mittel aller Oberflächenspannungsresultate nach der Steighöhenmethode ermittelten angeführt, zusammen mit den Werten von t_c, wie sie für beide Fälle berechnet wurden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 175 (1908).

Tabelle 7[1]).

Flüssigkeit	Tropfengewicht α'	Tropfengewicht α''	Tropfengewicht t_c	Oberflächenspannung α'	Oberflächenspannung α''	Oberflächenspannung t_c
Benzol	0·004130	0·003231	[288·5°]	0·00416	0·00329	288·5
Anilin	0·002819	0·002167	426·9	0·00261	0·00208	448·0
Tetrachlorkohlenstoff	0·004182	0·003268	285·1	0·00418	0·00337	279·0
Chlorbenzol	0·003339	0·002565	360·5	0·00311	0·00266	363·0
Pyridin	0·003447	0·002661	348·3	—	0·00258	—
Chinolin	0·002347	0·001738	523·8	0·00260[2])	0·00196[2])	—

Es ist aus obigem ganz klar ersichtlich, dass sich diese empirische Beziehung, besser für das Tropfengewicht als für die kapillare Steighöhe als vom Molekulargewicht unabhängiges Mittel zur Berechnung von t_c bewährt. Wenn die Variation des nach Gleichung (1) berechneten t_c gross ist, wird der nach (6) berechnete Wert variieren, je nachdem das t_c aus (1) mit der Temperatur etwas zu- oder abnimmt.

Man wird aus den Tabellen ersehen, dass die für t_c berechneten Werte bei den betrachteten Flüssigkeiten in befriedigender Weise mit den direkt beobachteten kritischen Temperaturen übereinstimmen. Eine Durchsicht der Literatur zeigt indessen, dass dies nicht immer zutrifft, obgleich es jetzt scheint, dass sich genug Flüssigkeiten, die, wie Pyridin, Anilin und Chinolin, mit der normalen Konstante k den beobachteten Wert der kritischen Temperatur ergeben, finden lassen werden, um diejenigen Flüssigkeiten aufzuwiegen, welche nach dieser Berechnungsweise einen abweichenden Wert liefern, die aber durch ein Zusammentreffen von Fehlern mit dem k von (2) den richtigen Wert ergaben.

Der grosse Gewinn durch diesen Gesichtspunkt ist indessen die Möglichkeit, dass wir dadurch die Definition des normalen Molekulargewichts von Stoffen im flüssigen Zustand, die jetzt eine äusserst unbefriedigende Gestalt hat, vereinfachen können. Es hat den Anschein, als ob sich die folgenden drei wichtigen Klassen von Flüssigkeiten unterscheiden liessen:

I. Diejenigen Flüssigkeiten, für welche der normale (Benzol-) Wert von k in Gleichung (1) zu einem Wert von t_c führt, der bei allen Temperaturen mit dem beobachteten Wert der kritischen Temperatur nahe übereinstimmt.

---

[1]) Die Konstante für das Tropfengewicht (Benzol) in (6) ist 0·52299, womit die andern Werte von t_c berechnet sind. Die Werte von Walden sind die von ihm unter Benutzung einer mittlern Konstante angegebenen.

[2]) Nur nach Ramsay und Shields.

II. Diejenigen Flüssigkeiten, für welche bei allen Temperaturen der normale (Benzol-) Wert von k in Gleichung (1) (innerhalb angemessener Fehlergrenzen) zu demselben berechneten Wert von t_c führt, der aber von der beobachteten kritischen Temperatur in manchen Fällen beträchtlich abweicht.

III. Diejenigen Flüssigkeiten, die mit dem normalen (Benzol-) Wert von k einen berechneten Wert von t_c ergeben, der nicht nur niedriger ist als der beobachtete, sondern auch mit steigender Beobachtungstemperatur zunimmt. Dies ist der typische Fall einer associierten Flüssigkeit (Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol und Essigsäure), wo $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ nicht eine geradlinige, sondern eine durch eine gekrümmte Kurve wiedergegebene Funktion der Temperatur ist. Die wahre kritische Temperatur kann in diesem Falle, wie dies schon von Morgan[1]) ausgeführt worden ist, gefunden werden, indem man zuerst die Gleichung der Kurve ermittelt.

In den Fällen I und II sind die Flüssigkeiten nicht associiert, d. h. der normale molekulare Temperaturkoeffizient führt zu einem genügend konstanten Wert des Glieds t_c. Fall II würde sich hier von Fall I nur dadurch unterscheiden, dass die Funktion nicht 6° unter der beobachteten kritischen Temperatur, sondern 6° unter einer andern fiktiven Temperatur Null wird, mit andern Worten, die Bedingungen der übereinstimmenden Zustände (beurteilt nach der Entfernung von der kritischen Temperatur) sind für die Flüssigkeiten der Klasse I, aus einem unbekannten Grunde dagegen nicht für Klasse II erfüllt.

Alle diese Fälle zusammen mit den anomalen Maleïnsäureestern, die in (2) einen grössern Wert als 3 ergeben, wie auch wässerige Lösungen werden jetzt im hiesigen Laboratorium nach der Tropfengewichtsmethode untersucht und sollen bei der Wiedergabe der Resultate erörtert werden.

Über die Anwendung dieses Gesichtspunkts auf die ganz neue Arbeit von Walden[2]) über Tripalmitin und Tristearin, die nach (2) einen k-Wert zwischen 5 und 6 liefern, ist zu sagen, dass die Verwendung des normalen k-Wertes von 2·126, wie er sich aus seinen Resultaten für Benzol berechnet, ergibt, dass der abwärts verlaufende Gang im berechneten Wert von t grob 7—8 % ausmacht. Wenn wir in Betracht ziehen, dass der Unterschied der Steighöhen zwischen 57·7 und 134·7° nur 0·455 cm (das ist von 3·017 bis 3·472) für das eine

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 112 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 555 (1910).

und nur 0·4 cm (das ist von 3·012 bis 3·412) für das andere zwischen 55·7 und 125·1° beträgt, und dass bei 90° die Viskosität von Tripalmitin gleich und diejenige von Tristearin bei der gleichen Temperatur 1·18 mal so gross ist, wie die Viskosität einer 40 %igen Zuckerlösung bei 0°, und die Dichte zwischen 0·84 und 0·89 liegt, während die innere Weite der Kapillare nur 0·0193 cm beträgt, so ist es vielleicht logischer anzunehmen, dass möglicherweise ein nicht erkannter Fehler im Betrage von 7 bis 8 % einem der Extreme anhaftet, anstatt zu schliessen, dass die Flüssigkeiten in irgend einer unbekannten Weise so weit dissociiert sind, dass aus jedem ursprünglich vorhandenen Mole fünf gebildet werden. Jedenfalls können wir, bevor die Untersuchungen auf höhere Temperaturen ausgedehnt worden sind und dafür gesorgt worden ist, die Möglichkeit der obigen Fehler auszuschliessen, diese Flüssigkeiten kaum als zu einer neuen Klasse gehörig betrachten, wie dies bei den verflüssigten Gasen zutreffen mag, die niedrige, aber konstante Werte von k geben. Wie hier bemerkt sei, wird nicht die Forderung erhoben, dass alle Flüssigkeiten in diese Klassen fallen müssen, obgleich es ganz sicher ist, dass durch diesen Gesichtspunkt eine sehr grosse Zahl bisher in ihrem Verhalten als anomal betrachteter Flüssigkeiten sich als vollkommen normal erweisen werden.

Es bestand zuerst die Absicht, in diese Abhandlung eine Erörterung der Beziehungen, die zwischen dem Tropfengewicht und den verschiedenen andern physikalischen Konstanten einer Flüssigkeit bestehen, mit einzuschliessen, aber es wurde dann vorgezogen, dies so lange aufzuschieben, bis eine grössere Zahl von Resultaten wiedergegeben worden ist. Es wird dies daher den Gegenstand einer spätern Abhandlung bilden.

Die Ergebnisse vorliegender Abhandlung lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

I. Es wurde eine Methode zur Eichung eines Mundstücks angegeben, das ist zur Auffindung des normalen molekularen Temperaturkoeffizienten k aller nichtassociierten Flüssigkeiten, die von diesem Mundstück abfallen. Diese Methode gründet sich ausschliesslich auf die Gleichung $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k(t_c - t - 6)$ und macht keinen Gebrauch von der differenzierten Form von Ramsay und Shields für Resultate nach der Steighöhenmethode, nämlich $\frac{\Delta\left[w\left(\frac{m}{d}\right)^{2/3}\right]}{\Delta t} = k$, mit deren üblicher Multiplikation des Versuchsfehlers.

II. Es wurde ferner gezeigt, dass die in Dynen ausgedrückte Oberflächenspannung einer Flüssigkeit bei beliebiger Temperatur aus deren Tropfengewicht in Milligrammen, festgestellt an einem beliebigen Mundstück bei jener Temperatur, berechnet werden kann durch Multiplikation mit dem Verhältnis des k-Werts der Oberflächenspannung zu dem K-Wert jenes Mundstücks, welche beide durch Anwendung von Benzol ($t_c = 288.5^0$) als Normalflüssigkeit gefunden werden.

III. Jede Flüssigkeit, die innerhalb der Fehlergrenzen bei allen Beobachtungstemperaturen mit diesem normalen (Benzol-) Wert von k denselben berechneten Wert von t_c gibt, ist dann als eine normale nichtassociierte Flüssigkeit zu betrachten, denn dies beweist, dass das normale k auch die zutreffende und richtige Änderung ihrer molekularen Funktion pro Grad ist.

Es wird hier auf die Tatsache besonders hingewiesen, dass dieses berechnete t_c nicht immer mit dem beobachteten Wert der kritischen Temperatur übereinzustimmen braucht, was darauf hindeutet, dass, während einige Flüssigkeiten sich bei gleicher Entfernung von ihrer kritischen Temperatur in übereinstimmenden Zuständen befinden, letzteres für andere nur dann gilt, wenn sie von einer andern fiktiven Temperatur gleich weit entfernt sind.

IV. Es ist gezeigt worden, dass Anilin, Pyridin und Chinolin von diesem Gesichtspunkt aus sich in bezug auf ihr Molekulargewicht vollkommen normal verhalten, selbst nach den Resultaten aus den kapillaren Steighöhen, obgleich die übliche Methode der Berechnung von k die ersten beiden als associiert und das letztere als dissociiert erscheinen lässt. Dies bestätigt die Tropfengewichtsergebnisse (mit der ältern Gestalt des Apparats), welche, da sie von variablen Fehlern freier sind, für diese Flüssigkeiten einen normalen k-Wert ergeben, selbst wenn er auf die übliche Weise berechnet wird.

V. Es ist gezeigt worden, dass die Anwendung der von Walden angegebenen empirischen Formel zur Berechnung von t_c ohne Kenntnis des Molekulargewichts auf die Tropfengewichte zu Resultaten führt, die von den mit Hilfe von k berechneten nur wenig abweichen.

Laboratory of Physical Chemistry.
März 1911.

Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Gesetze von Tate.

V. Die Tropfengewichte 15 nichtassociierter Flüssigkeiten, wie sie sich mit Hilfe der neuen Gestalt des Apparats ergeben, und die für sie berechneten Molekulargewichte.

Von

J. Livingston R. Morgan und Edgar G. Thomssen[1]).

(Beitrag aus den Havemeyer-Laboratorien der Columbia University.)

(Eingegangen am 31. 3. 11.)

Einleitung.

Das Ziel dieser Abhandlung ist die Wiedergabe der Resultate einer Prüfung des unlängst beschriebenen Morganschen Tropfengewichtsapparats für die folgenden Zwecke:

1. zu zeigen, dass sich die Ergebnisse von Morgan und Higgins mit einem Apparat von solcher Einfachheit, dass er als allgemeiner Laboratoriumsapparat dienen kann, wiedergewinnen lassen,

2. die unlängst von Morgan angegebene und nur durch die Gleichung $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k\,(t_c - t - 6)$ ausgedrückte neue Definition des normalen Molekulargewichts in flüssigem Zustand auf weitere Flüssigkeiten anzuwenden, und zwar nicht nur auf diejenigen Fälle, in denen der berechnete, für alle Beobachtungstemperaturen konstante Wert von t_c mit der beobachteten kritischen Temperatur übereinstimmt, sondern auch, und ganz besonders, auf diejenigen Fälle, in denen er dies nicht tut.

Die Eichung des Mundstücks.

Zu Anfang dieser Untersuchung wurden mehrere Monate darauf verwendet, für den neuen Apparat, bei dessen Verwendung eine Anzahl nacheinander entstehender Tropfen gewogen werden, das geeignetste Mundstück ausfindig zu machen. Die naturgemäss zuerst untersuchten

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

abgeschrägten Mundstücke liessen deutlich erkennen, dass kleine Unterschiede im Winkel der Abschrägung verschiedene Resultate verursachten, obgleich sich mehrere abgeschrägte Mundstücke als ausgezeichnet erwiesen. Gerade zu dieser Zeit fand jedoch der Schleifer die Möglichkeit, die bereits beschriebenen Mundstücke mit geradem, scharfem Rand herzustellen, so dass mit den abgeschrägten nicht weitergearbeitet wurde. Es muss zugegeben werden, dass im Lichte unserer jetzigen Kenntnis, da alle die möglichen, ein Mundstück beeinflussenden Variablen bekannt sind, keine sehr eingehende Prüfung der abgeschrägten Mundstücke vorgenommen worden ist, so dass sie sich sehr wohl bezüglich der Resultate jetzt ganz ebenso befriedigend erweisen könnten wie diejenigen mit den geraden, scharfen Rändern. Es lässt sich indessen nicht leugnen, dass die Verwendung dieser letztern aus andern Gründen zufriedenstellender ist, denn an ihnen ist jedes Hinaufsteigen von Flüssigkeit am Rande sofort erkennbar, der Durchmesser lässt sich genau bestimmen, und jeder Versuch einer mathematischen Behandlung gestaltet sich einfacher infolge der Tatsache, dass die einzige der Betrachtung zu unterziehende Variable des Mundstücks der Durchmesser des letztern ist.

Der Durchmesser des in dieser Untersuchung benutzten geradrändrigen Mundstücks betrug annähernd 6·53 mm, seine innere Weite ungefähr 0·2 mm. Die mit Hilfe dieses Mundstücks erhaltenen experimentellen Ergebnisse für die sechs Flüssigkeiten, die schon von Morgan und Higgins mit dem kompliziertern Apparat untersucht worden waren, sind in den Tabellen 1 bis 6 enthalten.

Tabelle 1.

Benzol.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
18	11·2498	11·2498	10·4758	10·4758	18	30·96
18	11·2498		10·4758			
60·3	11·0865	11·0863	10·4587	10·4587	60·3	25·104
60·3	11·0861		10·4587			

Tabelle 2.

Chinolin.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
18	11·7616	11·7615	10·5590	10·5590	18	48·10
18	11·7614		10·5590			
60	11·6091	11·60915	10·5316	10·5318	60·05	43·094
60·1	11·6092		10·5320			

Tabelle 3.

Tetrachlorkohlenstoff.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
18·7	11·2020	11·20185	10·4805	10·4806	18·7	28·85
18·7	11·2017		10·4807			
59·1	11·0679	11·0673	10·4792	10·47845	59·34	23·554
59·25	11·0680					
59·4	11·0668					
59·5	11·0666		10·4777			
59·45	11·0672					

Tabelle 4.

Chlorbenzol.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
18·3	11·3892	11·3893	10·4926	10·4926	18·3	35·868
18·3	11·3894		10·4926			
60·5	11·2365	11·2367	10·4748	10·4748	60·5	30·476
60·5	11·2369		10·4748			

Tabelle 5.

Anilin.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
22	11·6913	11·69115	10·3167 (leeres Gefäss)		22	45·815
22	11·6910					
60·5	10·5229 (5 Tropfen)		10·3206 (leeres Gefäss + Dampf)		60·5	40·475
60·5	10·7255 (10 „)					

Tabelle 6.

Pyridin.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
18·2	11·5238	11·52375	10·5145	10·5145	18·25	40·37
18·3	11·5237		10·5145			
60·1	11·3456	11·3458	10·4926	10·4924	60·1	34·136
60·1	11·3460		10·4922			

Diese Resultate sind vor mehr als einem Jahre erhalten worden, bevor die Wirkung auch nur der geringsten Spur einer Verunreinigung in der Flüssigkeit beobachtet wurde (denn ausschliesslich die reinsten Präparate sind von Morgan und Higgins untersucht worden), und bevor die Notwendigkeit des Auswaschens des Mundstücks und der Luftkapillaren mit Äther zwischen Bestimmungen von Anilin und derartigen Flüssigkeiten erkannt worden war. Aber obgleich im Lichte unserer heutigen Kenntnis für diese Flüssigkeiten jetzt etwas bessere Resultate zu erzielen sind, sind sie hier als die ersten mit dem Apparat in seiner spätern Gestalt erhaltenen Ergebnisse angeführt. Der Hauptzweck dieser Prüfung war, zu zeigen, dass unter Verwendung der von Morgan und Higgins für diese sechs Flüssigkeiten aus ihren praktisch

identischen Werten von $k_{\text{Temp.}} = \dfrac{\Delta\left[w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}\right]}{\Delta t}$ tatsächlich berechneten kritischen Temperaturen aus den Ergebnissen mit dem Apparat in seiner spätern Gestalt ein k-Wert berechnet werden kann, der auch praktisch identisch bei allen Temperaturen ist. Zu diesem Zweck sind die k-Werte berechnet worden, die notwendig sind, um in jedem Falle dem t_c in $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k(t_c - t - 6)$ einen Wert zu geben, der dem von Morgan und Higgins für diese Flüssigkeit gefundenen gleich ist, und diese k-Werte sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Die hier benutzten Dichten sind mit Hilfe der folgenden Formeln berechnet worden. Letztere wurden aus den von Morgan und Higgins experimentell bestimmten Werten abgeleitet:

Benzol, $a_t = 0.90022 - 0.001066\,t$
Chinolin, $d_t = 1.10989 - 0.0008035\,t$
Chlorbenzol, $d_t = 1.12870 - 0.001092\,t$
Pyridin, $d_t = 1.00150 - 0.001002\,t$
Anilin, $d_t = 1.03880 - 0.0008605\,t$
Tetrachlorkohlenstoff, $d_t = 1.62965 - 0.001956\,t$.

Tabelle 7.

Werte von $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ und von k.

Flüssigkeit	M	t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	k, notwendig, um t_c von *M.* u. *H.* zu ergeben		
Benzol	78	18	30·960	0·88103	614·993	2·3260	2·3257	288·4°
		60·3	25·104	0·83594	516·443	2·3253		
Chinolin	129	18·0	48·100	1·0943	1156·415	2·3296	2·3286	520·4
		60·05	43·094	1·0616	1057·230	2·3269		
Chlorbenzol	112·5	18·3	25·868	1·1087	780·308	2·3279	2·3277	359·5
		60·5	30·476	1·0626	682·003	2·3276		
Pyridin	79	18·25	40·310	0·9832	751·707	2·3298	2·3297	347
		60·1	34·136	0·9413	654·353	2·3295		
Anilin	93	22·0	45·815	1·0199	928·164	2·3332	2·3332	425·8
		60·5	40·475	0·9867	838·273	2·3331		
Tetrachlorkohlenstoff	153·8	18·7	28·850	1·5931	607·140	2·3307	2·3317	285·2
		59·34	23·554	1·5136	512·895	2·3328		

Mittelwert der Mittel = 2·3294 ± 0·001
(= 0·05 %)

Hier ist ganz offenbar, dass das Mundstück für die Verwendung für Tetrachlorkohlenstoff zu gross ist, denn selbst die obigen Resultate,

die erst nach langer Einübung und nach vielen Versuchen, die Bildungsgeschwindigkeit des Tropfens im Augenblick des Abfallens zu beherrschen, erhalten wurden, ermangeln doch erwiesenermassen der vollkommenen Beherrschung und sind infolgedessen sicherlich etwas zu gross. In solchen Fällen wird immer beobachtet, dass der infolge mangelhafter Gewalt über den Tropfen entstehende Fehler bei allen Temperaturen ungefähr derselbe ist, sobald man die an dem betreffenden Apparat erzielbare beste Beherrschung erreicht hat, so dass die neue Definition des normalen Molekulargewichts sich auch für diese Bedingungen als gültig erweist, obgleich natürlich das konstante, berechnete t_c grösser ist als dasjenige, das sich andernfalls ergeben würde. Seither von andern Beobachtern im hiesigen Laboratorium unternommene Versuche haben gezeigt, dass, wenn mit Sicherheit vollkommene Beherrschung der Tropfen erreicht ist (z. B. mit einem Mundstück von 4·6 mm oder einem noch kleinern Durchmesser), das mit dem normalen (Benzol-) Wert von k (d. i. demjenigen, der erforderlich ist, um $t_c = 288{\cdot}5^0$ zu geben, siehe die vorige Abhandlung dieser Reihe) berechnete t_c für Tetrachlorkohlenstoff um 0·7% oder auf 283·2° reduziert wird, welches nicht nur der aus den Steighöhenresultaten von Ramsay und Shields sich ergebende Wert ist, sondern auch in vollkommener Übereinstimmung mit der direkt beobachteten kritischen Temperatur steht. Die Übereinstimmung des Werts in der Tabelle mit demjenigen von Morgan und Higgins deutet dann darauf hin, dass der von ihnen mit dem 6·2 mm-Mundstück gefundene höhere Wert 285·2° ebenfalls hoch war infolge eines nicht vorhergesehenen Mangels an Gewalt über den Tropfen, obgleich die lange Flüssigkeitssäule in der feinen Kapillarbürette die Ausflussgeschwindigkeit bedeutend herabzumindern bestrebt war. Jedenfalls steht für den Apparat in seiner neuen Gestalt ganz fest, dass, wenn Tetrachlorkohlenstoff mit unter die Flüssigkeiten aufgenommen werden soll, die mit einem einzigen Apparat zu untersuchen sind, und wenn der Tropfen vollkommen beherrschbar sein soll, wie dies bei den andern Flüssigkeiten der Fall ist, das Mundstück nicht grösser sein darf als ungefähr 4·6 mm. Mit einem solchen Mundstück geben auch alle andern Flüssigkeiten befriedigende Resultate[1]).

Die Anilinwerte sind hier um ein geringes höher als diejenigen, die jetzt gefunden werden, da die notwendigen Vorsichtsmassregeln, wie

[1]) In einer spätern Abhandlung werden die Resultate eines ausgedehnten Studiums an verschiedenen Flüssigkeiten mit Mundstücken zwischen 3 und 8 mm angegeben werden.

in Nr. 3 dieser Serie erwähnt, angewendet werden. Der Unterschied rührt entweder davon her, dass das Anilin nicht unmittelbar vor dem Versuch frisch destilliert wurde, oder von der nicht bemerkten Gegenwart sehr kleiner Flüssigkeitsfäden, die vor dem Tropfen einhergetrieben werden. Diese Schwierigkeit wird jetzt durch Auswaschen der Kapillare mit Äther zwischen den Bestimmungen und dann durch Verhindern des Aufstiegs der Flüssigkeit in die Kapillare, bis der erste Tropfen übergesaugt wird, vermieden. Die Resultate für Pyridin sind hier auch etwas grösser als die sich jetzt ergebenden, was wahrscheinlich auf eine sehr geringfügige Verunreinigung des benutzten Präparats zurückzuführen ist.

Die obigen Werte für Chlorbenzol sind nicht die nach dem üblichen Verfahren gefundenen, sondern diejenigen, die man findet, wenn die Tropfen sehr schnell gebildet und dann plötzlich im letzten Moment gehemmt werden. In diesem Falle kommt eine zu rasche Bildung des Tropfens und ein dadurch bewirkter zu hoher Ausfall des Resultats nicht in Frage, sondern es handelt sich vielmehr um die Vermeidung jeder Rückverdampfung von der bereits hinuntergefallenen Flüssigkeit zum hängenden Tropfen, wie eine solche von Morgan und Higgins beobachtet worden war. Dass dieses höhere Ergebnis nicht von einer zu schnellen Bildung herrührt, kann gezeigt werden, indem man in das Wägegefäss zuerst eine kleine Menge von etwas Chlorbenzol enthaltendem Albolin bringt und das Gefäss nach Ermittlung seines Gewichts auf den Apparat setzt und 30 Tropfen auf die übliche Weise entstehen lässt. Jeder Tropfen sinkt jetzt, sobald er abgefallen ist, unter die Oberfläche des Albolins, und infolgedessen kann nichts von der herabgefallenen Flüssigkeit zu dem hängenden Tropfen zurückverdampfen. Selbstverständlich muss auch der Abzug von 5 Tropfen auf die gleiche Weise behandelt werden. Diese Art des Verfahrens führt zu demselben Resultat wie das obige, wenn $t_c = 359{\cdot}5^0$ gesetzt wird[1]). Das übliche Verfahren führt hier mit dem Apparat in seiner neuen Gestalt im Gegensatz hierzu in allen Fällen nur dann zu dem richtigen und konstanten Wert von k, wenn t_c gleich $357{\cdot}5^0$ angenommen wird, und es ist die Frage, welches der richtige Wert ist, derjenige, welcher die Verwendung von $t_c = 357{\cdot}5^0$ fordert, wie er von jedem gefunden wird, der sich des gewöhnlichen Verfahrens bedient, und der mit dem Steighöhenwert von Ramsay und Shields übereinstimmt, oder $359{\cdot}5^0$, welcher Wert nur unter andern Bedingungen erhalten wird und mit

[1]) Fräulein C. M. Sillcox untersucht jetzt diese und eine andere Flüssigkeit auf die geschilderte Weise.

dem beobachteten Wert der kritischen Temperatur besser übereinstimmt. Es ist indessen anzunehmen, dass der 357·5°-Wert der richtige ist, da kein Verhalten der Flüssigkeit vorliegt, dem der 5-Tropfen-Abzug nicht Rechnung tragen würde, wenn der sechste Tropfen lange genug hängt, so dass die verstrichene Zeit in beiden Fällen gleich ist.

Obgleich sogar die obigen Resultate nicht ganz so genau sind, wie diejenigen, die zurzeit erhalten werden, und sich zweifellos Fehlerquellen finden, deren Berücksichtigung unter geeigneten Bedingungen bei Verwendung des neuen Apparats die Morgan und Higginsschen Werte für Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol richtiger gestalten würde, so wird man sehen, dass sich diese Werte mit den von den genannten Autoren mit dem kompliziertern Apparat erhaltenen sehr befriedigend decken (und das für ein kleines Mundstück, das einen scharfen, geraden Rand hat, anstatt abgeschrägt zu sein), denn in beiden Fällen ist der mittlere Fehler des k-Werts ungefähr der gleiche.

Dies ist natürlich nicht die beste Art der Eichung eines Mundstücks, und sie ist hier nur benutzt worden, um zu zeigen, dass die Resultate von Morgan und Higgins mit dem einfachern Apparat wiedergewonnen werden können. Die beste Methode der Prüfung des k-Werts eines Mundstücks, wie er sich für Benzol ergibt, wenn dessen $t_c = 288{\cdot}5^0$, der beobachteten kritischen Temperatur, angenommen wird, besteht darin, dass man den Wert von k berechnet, der notwendig ist, um t_c die von Morgan und Higgins mit ihrem normalen (Benzol-) Wert von k gefundenen Werte zu erteilen (siehe frühere Abhandlung dieser Reihe). Diese korrigierten Werte sind 357·5° für Chlorbenzol, 425·7° für Anilin, 283·2° (Mundstück unter 4·6 mm) für Tetrachlorkohlenstoff, 346·6° für Pyridin und 521·3° für Chinolin. Bei sorgfältiger Arbeit und Verwendung reiner Flüssigkeiten sollten diese Werte von k nicht um mehr als ein Zehntel eines Prozents, wenn soviel, differieren.

Es leuchtet hier ein, dass Tropfengewichte aus diesem Mundstück bei der gleichen Temperatur zu denjenigen aus dem von Morgan und und Higgins benutzten Mundstück sich verhalten wie der obige k-Wert für Benzol ($t_c = 288{\cdot}5^0$) zu dem auf entsprechende Weise gefundenen k-Wert für deren Mundstück, d. i.:

$$w_{M \text{ und } T} : w_{M \text{ und } H} = 2{\cdot}3257 : 2{\cdot}5702\,,$$

und dass die Oberflächenspannung in Dynen pro cm aus den Tropfengewichten in mg mit Hilfe der Gleichung:

$$\gamma : w = k : 2{\cdot}3257$$

berechenbar ist. Hier ist k der Wert für Benzol, festgestellt durch den Beobachter, dessen Zahlen mit dem Tropfengewicht verglichen werden sollen, oder der Mittelwert von k, wie es von allen denjenigen gefunden wurde, die nach der kapillaren Steighöhenmethode über Benzol gearbeitet haben.

Neue Flüssigkeiten.

Die neuen Flüssigkeiten, die ausgewählt worden sind, um die Anwendung der Methode und der neuen Definition des normalen Molekulargewichts im flüssigen Zustand zu zeigen, sind die folgenden: Äther, Äthyl-*n*-butyrat, Chloroform, Phenetol, Anisol, Benzonitril, Äthylendibromid, Schwefelkohlenstoff und ein Gemisch aus gleichen Teilen von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Die experimentellen Ergebnisse für diese sind in den Tabellen 8 bis 16 wiedergegeben.

Tabelle 8.

Äther.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 10 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
25·6	8·7111		8·3681	8·36775	25·9	17·079
26·0	8·7089	8·70933	8·3674			
26·1	8·7080					

Tabelle 9.

Äthyl-*n*-butyrat.

Temp.	+ 25 Tropfen	Mittel	+ 5 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
26·2	11·0712	11·0707	10·5746	10·5749	26·4	24·74
26·6	11·0702		10·5752			
59·0	10·9722		10·5458	10·5456	59·2	21·29
59·3	10·9708	10·9714	10·5454			
59·3	10·9712					

Tabelle 10.

Chloroform. Sp. = 61·2°.

Temp.	Gewicht des Gefässes	Mittel	Gewicht des Gefässes	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
22·4	10·7930	10·7926	10·2139	10·2135	22·45	28·955
22·5	10·7922		10·2131			
60·0	11·4155		10·9512			
60·1	11·4233	11·4221	10·9525	10·9520	60·18	23·505
60·3	11·4230		10·9523			
60·3	11·4266					

Tabelle 11.

Phenetol.

Temp.	+ 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
22·9	11·7286		10·8665	10·86675	23	34·486
23·1	11·7288	11·7280	10·8670			
23·0	11·7293					

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
60	11·6042		10·8462			
60·3	11·6031	11·6031	10·8473	10·84675	60·2	30·254
60·3	11·6023					

Tabelle 12.

Benzonitril.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
21·8	11·9303					
21·6	11·9301	11·9303	10·8987	10·8987	21·63	41·264
21·5	11·9304					
60·1	11·7868	11·78705	10·8795	10·8794	60·1	36·306
60·1	11·7873		10·8793			

Tabelle 13.

Anisol.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
22·5	11·8027	11·8029	10·8787	10·87995	22·45	36·918
22·4	11·8031		10·8802			
60·0	11·6663	11·6661	10·8575	10·8574	60	32·348
60·0	11·6659		10·8573			

Tabelle 14.

Äthylendibromid.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
24·4	12·0607	12·0606	11·0272	11·0272	24·3	41·336
24·2	12·0605					
60·5	11·9143	11·9140	11·0084	11·0084	60·5	36·224
60·5	11·9137		11·0084			

Tabelle 15.

Schwefelkohlenstoff.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
24·5	11·8167	11·81705	10·9819	10·98175	24·4	33·412
24·3	11·8174		10·9816			
3·9	11·9283	11·9290	11·0013	11·00155	3·8	37·098
3·7	11·9297		11·0018			

Tabelle 16.

Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Temp.	Gewicht des Gefässes + 30 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittlere Temp.	Gew. des Tropfens in mg
23·6	11·6925	11·6926	10·9677	10·9676	23·6	29·00
23·6	11·6927		10·9675			

Um zu zeigen, dass die neue Definition des normalen Molekulargewichts (siehe Nr. 4 dieser Serie) auf die obigen Flüssigkeiten anwendbar ist, d. h. um zu beweisen, dass sie bei Verwendung des normalen (Benzol-) Werts von k, wie er sich aus der Beziehung $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_B(288{\cdot}5 - t - 6)$ in $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_B(t_c - t - 6)$ ergibt, innerhalb der Fehlergrenzen einen konstanten Wert des berechneten t_c für jede neue Flüssigkeit liefern wird, unabhängig von der Beobachtungs-

temperatur t, sind in den Tabellen 17 bis 25 die Werte der Funktionen $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ zusammen mit dem berechneten Wert von t_c bei jeder Temperatur angegeben. Gleichzeitig sind — in Ergs — die entsprechenden Werte der Funktion, ausgedrückt in Oberflächenspannung, wie sie sich aus der kapillaren Steighöhe ergibt, und die berechneten Werte von t_c, wie sie sich mit Hilfe des (Benzol-)Werts k_B desselben Beobachters berechnen, angegeben, soweit sie in der Literatur zu finden sind.

Diese Methode des Vergleichs der Tropfengewichte mit der Oberflächenspannung (und der Resultate der letztern untereinander) wird hier derjenigen, die sich der direkten Umformung von w in γ bedient, der Vorzug gegeben aus Rücksicht auf die Tatsache, dass die Beobachtungstemperaturen nicht die gleichen sind, und es wünschenswert ist, jede Interpolation zu vermeiden, solange die unmittelbaren Resultate angewendet werden können. Man wird sehen, dass diese Art des Vergleichs durch Auffindung des berechneten t_c aus der Arbeit eines jeden Beobachters, d. h. aus den Gleichungen:

$$\gamma\left(\frac{M}{d_1}\right)^{2/3} = k_B(t_c - t_1 - 6)$$

und:

$$w\left(\frac{M}{d_2}\right)^{2/3} = K_B(t_c - t_2 - 6),$$

worin M in allen Fällen für dieselbe Flüssigkeit dasselbe ist, $\frac{\gamma}{k_B}$ gleich $\frac{w}{K_B}$ ist, und d_1 und d_2 auf gleiche Weise von der Temperatur t abhängen, im wesentlichen auf dasselbe herauskommt, wie die Umformung des Tropfengewichts w in Milligrammen in die Oberflächenspannung γ in Dynen $\left(\text{durch Multiplikation der erstern mit dem Verhältnis } \frac{k_B}{K_B}\right)$ und die spätere Verwendung desselben k_B, um zu zeigen, dass $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ dieselbe Funktion der Temperatur ist, einerlei, ob sie aus den Tropfengewichten oder den kapillaren Steighöhen berechnet wird und daher zu demselben t_c führt. Mit andern Worten, wenn sich so dasselbe t_c aus den Ergebnissen nach den Tropfengewichten und nach den kapillaren Steighöhen ergibt, so bedeutet das, dass die Proportion:

$$\gamma : w = k_B : K_B$$

bei der gleichen Temperatur für jene Flüssigkeit die richtige Beziehung darstellt.

Vielleicht der grösste Vorteil dieser Vergleichsmethode ist die Ersparnis an der erforderlichen Rechenarbeit, denn wenn die γ-Werte aus den Tropfengewichten berechnet werden sollten, würden sie alle etwas verschieden sein, je nachdem die k_B-Werte der verschiedenen Beobachter verschieden sind, und es würden dann so viele Werte von γ zu berechnen sein, als Einzelbeobachter vorhanden sind, deren Resultate verglichen werden sollen, bevor man zwecks Ausgleichung der Temperatur, aus jedem γ mit seinem eigenen k_B-Wert einen t_c-Wert berechnet. Bei der gewählten Methode wird alles dies indessen vermieden, indem man einfach aus der Arbeit eines jeden Beobachters mit Hilfe seines normalen (Benzol-) k-Werts und dem von diesem Beobachter gefundenen Funktionswert und der Temperatur den t_c-Wert ermittelt und diese Werte vergleicht.

Ein Umstand muss hier beachtet werden, bevor man hinsichtlich der Oberflächenspannungsergebnisse, die durch Umrechnung von w in γ durch Multiplikation des erstern mit $\frac{k_B}{K_B}$ gefunden worden sind, irgend welche Schlussfolgerungen zieht, nämlich der folgende: Der Wert der Oberflächenspannung in Dynen, die aus dem Tropfengewicht berechnet wird, ist ein direkt bestimmtes Gewicht, multipliziert mit einem Verhältnis, das ein für allemal mit praktisch jedem gewünschten Genauigkeitsgrad ermittelt werden kann. Die aus der kapillaren Steighöhe berechnete Oberflächenspannung hingegen ist ein Wert, erhalten durch Multiplikation der Hälfte des (überall gleich gross angenommenen) Radius einer sehr kleinen kapillaren Öffnung mit der Dichte der Flüssigkeit weniger derjenigen des Dampfs und mit der in jener Kapillare beobachteten Steighöhe, an der eine Korrektion für das Volumen des Meniskus anzubringen ist, die bis zu 6 bis 9% betragen kann. Überdies wird der Funktionswert $\frac{1}{2} hr(d_F - d_G)\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ durch einen bekannten Fehler von d (bei Vernachlässigung des Werts von d_G) prozentisch doppelt so stark in Mitleidenschaft gezogen als $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$, was durch eine Differentiation der beiden Funktionen und darauf folgende Division durch die ursprünglichen Werte gezeigt werden kann.

Wie hier ebenfalls einleuchtet, ist es möglich, aus dem Tropfengewicht eine Zahl zu finden, die der sogenannten Kapillaritätskonstante bei jener Temperatur proportional ist,

vorausgesetzt dass man die Dichte in jenem Punkte ebenfalls kennt. Dies lässt sich folgendermassen zeigen. Da:

$$w_t \text{ proportional } \gamma_t$$

ist und:

$$\gamma_t = {}^1/_2\, h_t r d'_t \,[1],$$

während wir für die Kapillaritätskonstante a^2 die Beziehung haben:

$$a_t^2 = h_t r,$$

so folgt, dadurch dass wir jeden Wert durch die ihm entsprechende Dichte dividieren, um jeden von dem Einfluss des Gewichts zu befreien:

$$\frac{w_t}{d_t} \text{ proport. } \frac{{}^1/_2\, h_t r\, d'_t}{d'_t}$$

und:

$$v_t = \frac{w_t}{d_t} = \text{konst.}\,.\, a_t^2 \quad \text{oder} \quad v_t \text{ proport. } a_t^2 .$$

Die Änderung der Kapillaritätskonstante einer Flüssigkeit ist proportional der Änderung des Volumens des Tropfens aus einem beliebigen Mundstück bei der betreffenden Temperatur.

Tabelle 17.

Äther; M = 74·08; t_c beob. = 194·5°.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c aus $k_B = 2{\cdot}3257$
25·9	17·079	0·7071	379·56	195·1°
Ramsay und *Shields* [2], k_B = 2·1012.				
20	—	—	363·7	199·1
40	—	—	317·4	197·1
70	—	—	251·0	195·5
80	—	—	229·5	195·2
90	—	—	208·1	195·0

Tabelle 18.

Chloroform; M = 119·33; t_c beob. = 260 und 258·8°.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
22·45	28·955	1·4840	539·43	260·6
60·18	23·505	1·4107	451·59	260·4 [3]

Tabelle 19.

Äthyl-*n*-butyrat; M = 116·096; t_c beob. = 292·8 und 304·3°.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
26·4	24·79	0·87207	646·33	310·3
59·2	21·29	0·83710	570·41	310·4

[1]) d'_t in dieser Beziehung ist gleich der Differenz des d für die Flüssigkeit minus des d für den Dampf angenommen worden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 431 (1893).

[3]) Siedepunkt nur 1° über dieser Temperatur.

Tabelle 20.

Phenetol; $M = 122{\cdot}08$; t_c beob. $= 374°$.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
23·0	34·486	0·9638	869·79	403·0
60·2	30·254	0·9278	782·67	402·7
		Renard und *Guye*[1]), $k_B = 2{\cdot}1108$.		
10·5	33·19	0·976	830·11	406·0
44·0	29·15	0·944	745.42	403·2
52·1	28·31	0·936	728·09	403·0
63·9	27·07	0·925	701·71	401·9
71·7	26·21	0·917	683·07	401·5
88·9	24·39	0·901	643·42	399·7
99·6	23·20	0·890	617·06	397·7
117·8	21·45	0·873	577·89	397·6
133·1	19·87	0·857	542·05	395·9
150·6	18·28	0·840	505·31	396·0
164·9	16·79	0·825	469·73	393·4
		Guye und *Baud*[2]), $k_B = 2{\cdot}1012$.		
19·2	32·60	0·9672	819·91	415·7
63·6	27·25	0·9249	706·1	405·6
108·7	22·70	0·8818	607·3	403·7
152·4	18·22	0·8380	504·2	398·4

Tabelle 21.

Anisol; $M = 108{\cdot}06$; t_c beob. $= 368{\cdot}5°$.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
22·45	35·918	0·9900	843·19	391·0
60·0	32·348	0·9563	756·07	391·1
		Renard und *Guye*, $k_B = 2{\cdot}1108$.		
11·1	35·02	1·000	794·5	393·5
33·5	32·51	0·980	747·6	393·7
54·0	30·00	0·962	698·4	390·9
63·1	28·86	0·953	676·1	389·4
76·1	27·47	0·940	649·5	389·8
88·0	26·12	0·929	622·5	388·9
98·6	24·97	0·918	599·7	388·7
109·0	23·74	0·908	574·4	387·1
119·0	22·64	0·897	552·2	386·6
135·9	20·86	0·880	515·4	386·1
147·9	19·59	0·868	488·4	385·3

[1]) Journ. Chim. Phys. **5**, 81 (1907).

[2]) Arch. d. Sci. Phys. et Nat. [4] **11**, 449—471 und 537—556 (1901). Diese Autoren benutzten zur Auffindung des Radius ihrer Kapillare die Resultate von Ramsay und Shields für das γ von Benzol. Daher ist oben das k_B von Ramsay und Shields verwendet worden.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
		Guye und *Baud*, k_B = 2·1012.		
9·0	35·48	1·0022	803·5	397·4
54·6	30·36	0·9610	695·9	391·8
98·8	24·80	0·9178	595·5	388·2
152·9	19·28	0·8622	482·6	388·6

Tabelle 22.

Benzonitril; M = 103·0·5; t_c beob. = 426·2°.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
21·63	41·264	1·0020	905·8	417·1
60·10	36·306	0·9674	815·8	416·9
		Renard und *Guye*, k_B = 2·1108.		
12·3	38·44	1·012	838·2	415·4
21·0	37·43	1·004	820·5	415·7
30·5	36·41	0·995	803·0	416·9
46·8	34·54	0·980	769·5	417·4
59·1	33·24	0·969	746·1	418·6
67·8	32·30	0·963	728·0	418·7
86·8	30·19	0·944	689·6	419·5
99·8	28·83	0·932	664·2	420·4
108·9	27·85	0·924	645·3	420·6
131·3	25·49	0·904	599·3	421·2
150·1	23·66	0·887	563·3	423·0
167·0	22·03	0·872	530·5	424·3
184·1	20·42	0·856	479·9	426·0
		Guye und *Baud*, k_B = 2·1012.		
8·0	39·61	1·1016	861·4	424·0
54·9	33·82	0·9726	757·0	421·2
99·1	29·30	0·9388	673·9	425·
152·4	23·53	0·8848	561·0	425·4
		Ramsay und *Shields*, k_B = 2·1012.		
18·1	36·22	1·0070	792·7	401·4
46·3	32·88	0·9806	781·8	400·6
78·3	29·29	0·9526	664·8	400·7

Tabelle 23.

Äthylendibromid[1]); M = 187·87; t_c beob. = 309·8°.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
24·3	41·336	2·1623	810·88	379·0
60·5	36·224	2·0886	727·22	379·2

[1]) Diese Flüssigkeit gibt ein Tropfenvolumen von der gleichen Ordnung wie Tetrachlorkohlenstoff. Daher mag dieser Wert zu hoch sein, jedenfalls aber zeigt seine Konstanz nach beiden Methoden ein normales Molekulargewicht an.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
		Ramsay und *Aston*, $k_B = 2{\cdot}1211$.		
12·2	38·91	2·1873	757·7	375·4
44·9	34·57	2·1189	687·7	375·1
77·2	30·37	2·0502	617·6	374·4
131·3	23·74	1·9315	502·2	374·1

Tabelle 24.

Schwefelkohlenstoff; $M = 76{\cdot}14$; t_c beob. von 271·8 bis 279·6°.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
3·8	37·098	1·2865	563·4	252·1
24·4	33·412	1·2556	515·7	252·1
		Ramsay und *Shields*, $k_B = 2{\cdot}1012$.		
19·4	33·58	1·264	515·4	270·2
46·1	29·41	1·223	461·4	271·7
		Ramsay und *Aston*[1]), $k_B = 2{\cdot}1211$.		
9·7	32·73	1·2773	499·2	251·1
46·0	27·68	1·2224	434·8	257·0
61·0	25·35	1·1980	403·6	257·4

Tabelle 25.

Benzol und Tetrachlorkohlenstoff; 1:1 dem Gewicht nach[2]).

Mittl. $M = 115{\cdot}9$; mittl. t_c aus Tropfengewicht $= 287{\cdot}1$ $\left(\text{d. h. } \frac{288{\cdot}5 + 285{\cdot}8}{2}\right)$.

t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
23·6	29·00	1·2293	600·74	287·9
		Ramsay und *Aston*; $k_B = 2{\cdot}1211$; t_c ber. = 286·5[3]).		
16·0	27·70	1·2597	561·9	286·9
46·2	23·50	1·2095	492·0	284·2
78·2	19·71	1·1596	424·5	284·3

Die Berechnung von t_c mittels der modifizierten Waldenschen Beziehung (siehe die vorige Abhandlung) $t_c = \text{konst.} \frac{\alpha' + \alpha''}{\alpha' \alpha''}$ [wo α' und α'' aus den Beziehungen $\gamma_t = \gamma_0(1 - \alpha' t)$ und $a_t^2 = a_0^2(1 - \alpha'' t)$ ermittelt worden] unter Benutzung der Werte, die sich aus den Tropfengewichts- und Tropfenvolumbeziehungen:

$$w_t = w_0(1 - \alpha' t),$$
$$v_t = v_0(1 - \alpha'' t)$$

[1]) Die Autoren geben an, dass es unmöglich war, die höhern Ergebnisse von Ramsay und Shields wieder zu erhalten.

[2]) Bei der Herstellung dieses Gemisches wurden keine besondern Vorsichtsmassregeln beobachtet.

[3]) Ramsay und Aston finden ein Mittel von 284·6 für t_c aus ihrem k_B (siehe Nr. IV dieser Reihe). Der obige Wert ist $\frac{288{\cdot}5 + 284{\cdot}6}{2}$.

ergeben, welche, wie schon gezeigt worden ist, die gleichen α'- und α''-Werte liefern sollen wie die andern, denn es handelt sich nur um eine prozentuelle Änderung, ist in Tabelle 26 für die bei zwei Temperaturen untersuchten Flüssigkeiten angegeben. Diese Werte sind naturgemäss mit einem gleichartig multiplizierten Fehler behaftet wie das k, wenn man es aus der Gleichung $k = \frac{\Delta\left[w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}\right]}{\Delta t}$ berechnet. So wird, wenn der Wert bei der höhern Temperatur etwas zu gross, während der bei der tiefern etwas zu niedrig ist, der Temperaturkoeffizient $\frac{\Delta w}{\Delta t}$, aus dem man α berechnet, zu klein ausfallen, usw. Der hier verfolgte Zweck ist, zu zeigen, dass selbst mit diesem Fehler und ohne die Benutzung des Molekulargewichts für t_c wesentlich der gleiche Wert (innerhalb der Fehlergrenzen dieser Berechnungsweise) nach dieser Methode gefunden wird, wie nach derjenigen, die das k_B involviert, welches aus:

$$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_B(288{\cdot}5 - t - 6)$$

für Benzol gefunden wird.

Tabelle 26.

$t_c = \text{konst.}\,\frac{\alpha' + \alpha''}{\alpha'\alpha''}$ [1].

Flüssigkeit	α'	α''	t_c	t_c aus k_B
Chinolin	0·0023695	0·0017613	518·6°	—
Pyridin	0·0034570	0·0026552	348·9	—
Tetrachlorkohlenstoff	0·0041652	0·0032519	287·0	—
Chlorbenzol	0·0033443	0·0025621	361·2	—
Anilin	0·0028384	0·0021484	428·5	—
Äthyl-*n*-butyrat	0·0038652	0·0029601	312·6	310·3
Chloroform	0·0044832	0·0035579	264·2	260·5
Phenetol	0·0030662	0·0022613	402·7	402·9
Anisol	0·0030695	0·0023442	394·2	391·0
Benzonitril	0·0029256	0·0021957	415·9	417·0
Äthylendibromid	0·0031544	0·0024119	383·4	379·1
Schwefelkohlenstoff	0·0047364	0·0036947	252·5	252·1

Diskussion der Ergebnisse.

Es geht aus obigen Tabellen ganz deutlich hervor, dass die neue Definition des Molekulargewichts nach der Tropfengewichtsmethode für

[1] Die Konstante ist aus Benzol ermittelt, für das $\alpha' = 0{\cdot}0041385$ und $\alpha'' = 0{\cdot}0032373$ ist, während $t_c = 288{\cdot}5°$ und einen Wert von 0·52404 hat.

alle Flüssigkeiten vollkommen erfüllt ist. Unsere einzige Schlussfolgerung ist dann, dass die obigen Flüssigkeiten, da sie mit dem normalen (Benzol-)Wert von k_B in der Gleichung $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_B(t_c - t - 6)$ einen Wert von t_c geben, der, unabhängig von den Beobachtungstemperaturen, konstant ist, in ihrem Verhalten vollkommen normal und infolgedessen nichtassociiert sind.

Man darf nicht glauben, dass die in den Tabellen angegebenen experimentellen Resultate die einzigen waren, aus denen ein Tropfengewicht von demselben Wert ausgerechnet werden konnte. Unmittelbar nach jeder 30-Tropfenbestimmung wurde ein 5-Tropfenleerversuch ausgeführt, bei möglichst der gleichen Temperatur, so dass also eine Reihe von Tropfengewichten bei vielleicht etwas (innerhalb 0·2 bis 0·5°) variierenden Temperaturen erhalten wurden. Innerhalb eines sehr kleinen Fehlers führten alle diese zu dem gleichen Wert von t_c. Die in den Tabellen angegebenen Gewichte zeigen die maximale beobachtete Abweichung und führen auch in allen Fällen zu einem Wert, der dasselbe t_c liefert, welches das Mittel aus allen bei einer mittlern Temperatur geben würde. Bei Annahme vollkommen konstanter Temperatur liegt kein Grund vor, weshalb die äusserste Abweichung im Gesamtgewicht des Gefässes und der Tropfen mehr als zwei oder drei Zehntel eines Milligramms betragen sollte.

Man wird bemerken, dass nur in den Fällen von Äther und Chloroform die berechneten t_c-Werte mit den beobachteten kritischen Temperaturen übereinstimmen, obgleich die Übereinstimmung bei diesen beiden Flüssigkeiten bemerkenswert ist. In den andern Fällen haben wir, da t_c (innerhalb sehr enger Grenzen) konstant ist, unabhängig von der Beobachtungstemperatur, einen Beweis dafür, dass der normale (Benzol-)Wert von k_B auch der richtige und zutreffende Temperaturkoeffizient von $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ für diese Flüssigkeiten ist, daher sind sie hinsichtlich ihres Molekulargewichts als ebenso normal und ebenso nichtassociiert zu betrachten wie das Benzol selbst, obgleich die fiktive kritische Temperatur t_c, d. h. der Punkt 6°, unterhalb dessen $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ der Gleichung nach 0 wird, mit der beobachteten kritischen Temperatur nicht zusammenfällt. Eine Frage erhebt sich hier, die wahrscheinlich für einige Zeit wird offen bleiben müssen, und die sich folgendermassen aussprechen lässt:

Wird die beobachtete kritische Temperatur jemals durch eine Zersetzung der Flüssigkeit infolge der Wärme oder der Gegenwart von Quecksilber, bevor die Flüssigkeit jenen Punkt erreicht, beeinflusst? Es mag hier bemerkt werden, dass Äthylendibromid beim Erhitzen unter die kritische Temperatur in einem geschlossenen Rohr in Gegenwart von Quecksilber sicher zerfällt, wie dies durch den Druck nach dem Öffnen des Rohrs bewiesen wird. Wenn sich also ein Gas bildet, wird die beobachtete kritische Temperatur wegen der Gegenwart des Gases mit einer notwendigerweise niedrigen kritischen Temperatur tiefer sein, als sie sein sollte, mit andern Worten, man wird die mittlere kritische Temperatur des Gemisches messen anstatt der kritischen Temperatur der unzersetzten Flüssigkeit. Ein solcher Vorgang könnte die höhere fiktive kritische Temperatur t_c, die sich für diese Flüssigkeit sowohl nach dem Tropfengewicht als nach der kapillaren Steighöhe berechnet, erklären. Dies würde natürlich nur für eine begrenzte Anzahl von Flüssigkeiten zutreffen und würde nicht im allgemeinen die Abweichung zwischen den fiktiven und den beobachteten Temperaturen zu rechtfertigen vermögen.

Obgleich Äther hier nur bei einer Temperatur untersucht wurde, führen Resultate eines andern Beobachters mit diesem Mundstück sowohl bei 0° als bei 27·8° zu demselben Wert von t_c. Weshalb der t_c-Wert von Ramsay und Shields einen Gang nach abwärts besitzt, ist unbekannt. Das Tropfengewicht führt bei 0° zu dem gleichen t_c wie bei andern Temperaturen, während die kapillare Steighöhe diesen Wert nur zwischen 70 und 90° gibt. Wir müssen daher schliessen, dass entweder das Tropfengewicht der Oberflächenspannung überhaupt nicht proportional ist, in welchem Falle wir die unwahrscheinliche Annahme machen müssen, dass die Übereinstimmung des nach der Tropfengewichtsmethode bei allen Temperaturen gefundenen Werts mit dem Wert nach der Steighöhenmethode zwischen 70 und 90° zufällig ist, oder aber, und es scheint, dass dies die einzige logische Schlussfolgerung ist, Tropfengewicht und Oberflächenspannung sind streng proportional, aber die Resultate aus den kapillaren Steighöhen sind bisweilen mit einem grossen variablen Fehler behaftet. Letzteres gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, dass die Steighöhe von Äther in einer Kapillarröhre bei allen Temperaturen sehr klein ist.

Für Chloroform und Äthyl-*n*-butyrat konnten keine Oberflächenspannungen in der Literatur gefunden werden, so dass ein direkter

Vergleich unmöglich ist, aber die ausgezeichnete Übereinstimmung von t_c mit dem beobachteten Wert im erstern Falle und die nicht übermässige Abweichuug in dem letztern, insbesondere da beide Flüssigkeiten einen t_c-Wert zeigen, der von der Beobachtungstemperatur unabhängig ist, macht einen Vergleich vielleicht überflüssig. Die höhere Temperatur bei dem Chloroform liegt hier ungefähr nur 1° unterhalb des Siedepunkts.

Beim Phenetol finden Renard und Guye einen ausgesprochenen, abwärts gerichteten Gang mit zunehmender Temperatur, aber die Ergebnisse von Guye und Baud führen, obgleich sie einen Gang zeigen, durchweg zu höhern Werten von t_c, so dass die Resultate der erstern Autoren bei 40 bis 52·1° und diejenigen der letztern bei 108·7° mit dem Tropfengewicht bei beiden Temperaturen übereinstimmen. Wenn wir annehmen, dass die Änderung der Werte aus den kapillaren Steighöhen auf einen variablen Fehler zurückzuführen ist, und indem wir dann das mittlere t_c sowohl von Renard und Guye (397·7°) als von Guye und Baud (405·8°) berechnen, finden wir 402·7° im Vergleich zu den aus dem Tropfengewicht berechneten Einzelwerten 402·7 und 403°.

Für Anisol finden wir ebenfalls einen Gang nach unten in den Werten von t_c sowohl bei Renard und Guye wie bei Guye und Baud, dabei ist der Wert von Guye und Baud, ebenso wie im Falle des Phenetols, durchweg der höhere. Indem wir wieder annehmen, dass dies von einem variablen Fehler herrührt, und indem wir das Mittel ziehen, finden wir für erstere 389° und für die leztere 391·5°, was zu 390·1° führt, im Vergleich zu dem konstanten Wert 391° aus dem Tropfengewicht. Für Benzonitril sind die Resultate aus der kapillaren Steighöhe höchst verwirrt. Hier ist der Gang der Resultate von Renard und Guye aufwärts gerichtet, und es findet Übereinstimmung mit dem Tropfengewicht bei 21·6 und bei 60° statt. Guye und Baud anderseits finden bei allen Temperaturen Werte, die um 424° schwanken, während Ramsay und Shields ungefähr 401° für ihre drei Temperaturen finden. Sicherlich stimmt hier das Tropfengewicht mit jedem Wert ebenso gut überein wie die verschiedenen Werte aus der kapillaren Steighöhe untereinander, aber es kann kein Vergleich angestellt werden, da der Mangel an Übereinstimmung unter den Steighöhenresultaten zu keiner Zahl gelangen lässt, mit der das Tropfengewicht verglichen werden kann.

Im Falle des Äthylendibromids mag das Tropfengewichtsresultat wohl eine Kleinigkeit zu hoch sein (wie dies bei der ähnlichen Flüssigkeit, dem Tetrachlorkohlenstoff, zutrifft), denn dieser Tropfen hat ein

sehr kleines Volumen, und eine mangelhafte Beherrschung des Tropfens wird, selbst wenn sie nur in geringem Masse eintritt, wegen der sehr grossen Dichte einen Fehler verursachen. Jedenfalls sind hier die berechneten Werte von t_c konstant, wie dies auch für die aus den Steighöhen berechneten gilt, obgleich letztere Werte etwas verschieden sind. Das Ramsay und Shieldssche Resultat für Schwefelkohlenstoff konnte von Ramsay und Aston nicht bestätigt werden, obgleich besonders bei niedrigen Temperaturen diesen Bemühungen viel Zeit gewidmet wurde. Das zur Tropfengewichtsbestimmung verwendete Präparat hatte, obgleich es als rein bezeichnet wurde und mehrfach destilliert worden war, doch einen unangenehmen Geruch beibehalten. Später wird über die Arbeit mit einem so reinen Präparat berichtet werden, dass es nur den charakteristischen, aber ungewöhnlich angenehmen ätherischen Geruch besitzt. Für das Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff wurde ein t_c gefunden, das sich nur wenig von dem Mittel der für die Komponenten gefundenen unterscheidet. Der Wert von Ramsay und Aston bei der niedrigern Temperatur stimmt auch gut mit dem Mittel aus ihren beobachteten Werten überein, aber bei den andern scheinen die Werte nicht sehr konstant zu sein, was von Änderungen des Gemisches beim Erwärmen herrühren mag.

Durch die obige Behandlung wird gezeigt, dass das Tropfengewicht und die Oberflächenspannung aus der kapillaren Steighöhe proportional sind, zumindest in denjenigen Fällen, in denen es möglich ist, aus den Arbeiten von Beobachtern nach letzterer Methode irgend einen angenäherten Wert zu finden, mit dem sie übereinstimmen können, und mit dem sich die Tropfengewichtsergebnisse vergleichen lassen. Ein Umstand wenigstens liegt hinsichtlich der kapillaren Steighöhe klar zutage, dass nämlich ein variabler Fehler vorhanden ist. Berücksichtigt man diesen Fehler, so wird man sehen, dass die Oberflächenspannung aus der kapillaren Steighöhe nach der neuen Definition des Molekulargewichts ebenfalls zeigt, dass die obigen Flüssigkeiten normal und nichtassociiert sind. Ferner wird man bemerken, dass überall, wo die Steighöhenresultate durch andere Beobachter bestätigt werden können, die fiktiven kritischen Temperaturen t_c die gleichen sind, wenn sie aus der kapillaren Steighöhe, und wenn sie aus dem Tropfengewicht berechnet werden.

In der nächsten Abhandlung dieser Reihe werden die Resultate an 20 weitern nichtassociierten Flüssigkeiten zusammen mit den entsprechenden aus den Steighöhen ermittelten Werten besprochen werden.

Zusammenfassung.

Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Aus den Tropfengewichtsresultaten ist gezeigt worden, dass die neue Definition des normalen Molekulargewichts auf Grund der Auswertung von t_c unter Benutzung des normalen (Benzol-)Werts von k_B, in der Gleichung $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_B\,(t_c - t - 6)$, welches t_c konstant ist, unabhängig von der Beobachtungstemperatur, erfüllt ist für Äther, Äthyl-n-butyrat, Anisol, Phenetol, Äthylenbromid, Chloroform, Benzonitril und Schwefelkohlenstoff. Diese Flüssigkeiten sind infolgedessen nichtassociiert. Die gleiche Schlussfolgerung kann man aus den Resultaten über die kapillaren Steighöhen gewinnen (wenn sie angegeben sind), vorausgesetzt, dass wir in dieser Methode einen nicht übermässig grossen variablen Fehler annehmen.

2. Nur in den Fällen von Äther und Chloroform stimmen die berechneten Werte von t_c nahe mit den beobachteten kritischen Temperaturen überein, aber die fiktiven Werte von t_c, die sich für die andern ergeben, stimmen mit den aus den kapillaren Steighöhen berechneten überein.

3. Die Werte von t_c, sowohl die wahren wie die fiktiven, die mit Hilfe der auf das Tropfengewicht angewendeten modifizierten Waldenschen Methode ohne Benutzung des Molekulargewichts gefunden werden, stimmen so gut überein, als man im Hinblick auf die der Methode innewohnenden Fehlermöglichkeiten erwarten kann.

4. Es ist gezeigt worden, dass das für ein Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff im Gewichtsverhältnis 1:1 gefundene t_c das Mittel aus den für diese beiden Flüssigkeiten getrennt gefundenen Werten ist.

Laboratory of Physical Chemistry.

Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Gesetze von Tate.

VI. Die Tropfengewichte von 20 weitern nichtassociierten Flüssigkeiten und die für sie berechneten Molekulargewichte.

Von

J. Livingston R. Morgan und **G. K. Daghlian**[1]).

(Beitrag aus den Havemeyer-Laboratorien der Columbia Universität.)

(Eingegangen am 6. 4. 11.)

Das Ziel dieser Abhandlung ist die Wiedergabe der Resultate einer weitern Erprobung des Morganschen Tropfengewichtsapparats, ähnlich der von Morgan und Thomssen ausgeführten, zwecks Prüfung der neuen Definition des normalen Molekulargewichts und zwecks Vergleichung der Ergebnisse mit den nach der Steighöhenmethode gefundenen, wo dies möglich war. Dabei wurden sowohl diejenigen Flüssigkeiten untersucht, die zu einem berechneten Wert von t_c in $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k(t_c - t - 6)$ führten, welcher mit der beobachteten kritischen Temperatur übereinstimmt, als auch diejenigen, für welche dies nicht zutrifft.

Das für diese Untersuchung verwendete Mundstück war ein solches mit einem scharfen, geraden Rande. Es hatte einen Durchmesser von annähernd 5·8 mm und eine innere Weite von ungefähr 0·2 mm. Es wurde hier sofort erkannt, dass es mit diesem Mundstück unmöglich sein würde, Flüssigkeiten von so grosser Dichte und kleiner Oberflächenspannung wie Tetrachlorkohlenstoff zu benutzen, da dann ein Tropfen von zu kleinem Volumen entstehen würde, um beherrschbar zu sein. Daher wurde diese Flüssigkeit nicht untersucht. Alle andern Flüssigkeiten gaben Tropfen von einem solchen Volumen, dass man ihre Bildungsgeschwindigkeit im Augenblick des Falls vollkommen in der Gewalt hatte.

Die experimentellen Ergebnisse für die Eichung dieses Mundstücks bei Benutzung von Benzol, Anilin, Pyridin und Chinolin sind in den Tabellen 1 bis 4 wiedergegeben.

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

Tabelle 1.

Benzol.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
36·05	10·0871					
36·05	10·0868	10·0869	10·7954 10·7956	10·7955	36·15	29·14
36·35	10·0868					
59·58	10·0472					
59·53	10·0474	10·0471	10·7883 10·7883	10·7883	59·54	25·88
59·53	10·0467					

Tabelle 2.

Anilin.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel			Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
34·3	11·0954					
34·2	11·0960	11·0956	10·6440 (leer + Dampf)		34·3	45·16
34·35	11·0960					
34·3	11·0950					

Tabelle 3.

Pyridin.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
23·05	11·2548					
22·75	11·2550	11·2549	10·8484 10·8482	10·8483	22·93	40·66
23·13	11·2544					
22·83	11·2553					
	+ 25 Tropfen					
58·33	10·6389					
58·43	10·6384	10·6386	10·9346 10·9340	10·9343	58·4	35·215
58·40	10·6385					

Tabelle 4.

Chinolin.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel			Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
22·38	10·4846	10·4846	9·7525 (leer)		22·33	48·807
22·28	10·4846					

Diese Resultate sind vor einem Jahr erhalten worden und sind infolgedessen, ebenso wie die in der vorhergehenden Abhandlung angegebenen, nicht so genau wie diejenigen, die jetzt erhalten werden können. Die k-Werte für diese Flüssigkeiten aus den obigen Resultaten unter Berücksichtigung der t_c-Werte, die Morgan und Higgins aus dem Verhältnis:

$$k_{\text{Temp.}} = \frac{\Delta\left[w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}\right]}{\Delta t}$$

berechnet haben, sind in Tabelle 5 angegeben und werden zeigen, dass die Werte von k, die notwendig sind, praktisch konstant sind. Die hier benutzten Dichten sind aus den schon von Morgan und Thomssen angegebenen Formeln berechnet worden.

Tabelle 5.

Werte von $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ und von k.

Flüssigkeit	M	t	w	d	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	k, notwendig, um t_c von *M.* u. *H.* zu geben		
Benzol	78	36·15	29·14	0·8617	587·47	2·3857	2·3866	288·4°
		59·54	25·88	0·8368	532·06	2·3874		
Anilin	93	34·3	45·16	1·0093	921·20	2·3898		425·8
Pyridin	79	22·93	40·660	0·9785	759·31	2·3872		347
		58·39	35·215	0·9430	674·23	2·3858		
Chinolin	129	22·33	48·807	1·09195	1175·17	2·3882		520·4
					Mittel	2·3874		

Natürlich brauchen wir, um ein Resultat mit diesem Mundstück in ein solches mit einem andern Mundstück bei derselben Temperatur umzuwandeln, nur die Proportion:

$$w_{M\text{ u. }D} : w_x = 2{\cdot}3866 : k_x$$

zu benutzen, wo k_x der Benzolwert von k, berechnet aus $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k\,(288{\cdot}5 - t - 6)$ ist, und um die Oberflächenspannung in Dynen pro Zentimeter bei derselben Temperatur zu erhalten, brauchen wir nur die Beziehung:

$$w_{M\text{ u. }D} : y = 2{\cdot}3866\, k_y$$

zu verwenden, wo k_y der k-Wert ist, der, wie oben, für Benzol von dem Beobachter gefunden worden ist, dessen Resultate verglichen werden sollen, oder es ist der Mittelwert der Resultate aller Beobachter, die mit Benzol gearbeitet haben. Überdies können wir, da das Volumen eines Tropfens der Kapillaritätskonstante proportional ist, die Kapillaritätskonstante a berechnen, indem wir zuerst bei derselben Temperatur für Benzol das Verhältnis $\frac{a^2}{\frac{w}{d}}$ finden, und indem wir dann durch Multiplikation der Tropfenvolumina (d. h. der Tropfengewichte, dividiert durch die Dichte) die Kapillaritätskonstante der Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur erhalten.

Ferner sei hier daran erinnert, dass die Oberflächenspannungen, wie sie sich aus der kapillaren Steighöhe berechnen, indirekt mit dem Tropfengewicht bei einer andern Temperatur verglichen werden können, indem man mit dem betreffenden k-Wert für beide das berechnete t_c ermittelt. Eine Übereinstimmung im Werte von t_c deutet hier darauf hin, dass, da in beiden Fällen M das gleiche, und d dieselbe Funktion der Temperatur ist, die Proportion $K : k = w : y$ bei derselben Temperatur gelten würde.

Neue Flüssigkeiten.

Die experimentellen Ergebnisse für die 20 neuen nichtassociierten Flüssigkeiten sind in den Tabellen 6 bis 28 angegeben. Diese Resultate sind nicht so genau, wie sie erhalten werden können, denn in vielen Fällen wurden nur 15 Tropfen an Stelle der gewöhnlichen 30 gewogen, so dass, mit dem 5-Tropfenabzug, ein Fehler von 0·1 mg einen solchen von 0·01 im Gewicht des einzelnen Tropfens verursacht. Ferner bringt die Schwankung der Temperatur einen geringen Fehler mit sich, denn wenn sich die Temperatur ändert, ist es unmöglich, festzustellen, um wieviel die Temperatur der Flüssigkeit hinter derjenigen des Thermometers nachhinkt. Trotz dieser Nachteile, die in den Abhandlungen, welche folgen sollen, ausgeschlossen worden sind, wird man bemerken, dass die Ergebnisse sehr befriedigend sind. Ebenso wie in der letzten Abhandlung ist auch zu bedenken, dass die in den Tabellen angeführten Resultate durchweg nicht die einzigen gefundenen darstellen, sondern eine Anzahl von Resultaten repräsentieren und angegeben worden sind, weil die Anzahl der fallen gelassenen Tropfen die gleiche und die Temperatur praktisch identisch war. In denjenigen Fällen, in denen nur ein Resultat bei jeder Temperatur wiedergegeben ist, standen immer andere bei einer wenig verschiedenen Temperatur zur Verfügung, und diese bestätigten den Wert des sich ergebenden t_c auf weniger als ein Zehntel eines Prozents.

Tabelle 6.

Brombenzol.

t	Gew. des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
37·9	11·5863		10·8345			
38·4	11·5870	11·5867	10·8352	10·83485	38·3	37·593
38·55	11·5868					
59·63	11·5210	11·52085	10·8252	10·82495	59·67	34·795
59·70	11·5207		10·8247			

Tabelle 7.

Brom.

	+ 15 Tropfen					
0	11·4380		10·9141			
0	11·4376	11·43803	10·9146	10·91435	0	52·368
0	11·4385					

Tabelle 8.

Schwefelkohlenstoff.

20·15	11·1733		10·8190			
20·35	11·1718	11·17337	10·8190	10·8190	20·13	34·437
19·90	11·1750					

Tabelle 9.

Cymol.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
18·95	11·0995		10·7963			
18·75	11·1015	11·1000	10·7968	10·79677	18·7	30·413
18·35	11·1018		10·7972			
59·45	11·0406	11·0407	10·7774	—	59·45	26·33
59·45	11·0408					

Tabelle 10.

Dimethylanilin.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
21·45	11·2381	11·2380	10·8410	10·84185	21·5	39·615
21·55	11·2379		10·8418			
59·5	11·1684					
59·65	11·1673	11·1682	10·8192	—	59·5	34·90
59·45	11·1689					

Tabelle 11.

Diphenylmethan.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
59·05	11·2108					
59·0	11·2113	11·2110	10·6440 (leer + Dampf)		59·0	37·80
58·9	11·2109					

Tabelle 12.

Äthylbenzol.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
20·9	11·1154	11·11545	10·8022	—	21·0	31·325
21·1	11·1155					
59·4	11·0528	11·05235	10·7846	—	59·5	26·775
59·6	11·0519					

Tabelle 13.

Äthylanilin.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
35·8	11·2152		10·8355			
35·8	11·2150	11·2152	10·8355	10·8354	35·8	37·98
35·7	11·2154		10·8352			
58·7	11·1760	11·1760	10·8224	10·8225	58·7	35·35
58·7	11·1760		10·8226			

Tabelle 14.

Äthylchlorid.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
34·2	11·1483		10·8166			
34·1	11·1484	11·14843	10·8167	10·81665	34·1	33·178
34·1	11·1486					
	+ 26 Tropfen		+ 6 Tropfen			
60·0	11·4258	—	10·8404	—	60·0	29·270

Tabelle 15.

Äthylidenchlorid.

t	Gew. des Gefässes + 15 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
34·1	10·0427					
34·1	10·0422	10·04265	10·7822 10·7822	10·7822	34·1	26·043
34·0	10·0430					
	+ 25 Tropfen		+ 10 Tropfen			
56·9	10·2097	—	10·8683	—	56·9	22·76

Tabelle 16.

Toluol.

t	+ 15 Tropfen	Mittel	+ 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
36·05	11·0809	11·08085	10·7916	10·7916	36·05	28·925
36·05	11·0808		10·7916			
59·1	11·0425	11·0423	10·7819	10·78155	59·2	26·075
59·3	11·0421		10·7812			

Tabelle 17.

Phosphortrichlorid.

t	+ 30 Tropfen	Mittel	+ 10 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
35·6	11·5517					
35·6	11·5515	11·5514	10·9567 10·9569	10·9568	35·6	29·73
35·6	11·5510					

Tabelle 18.

p-Xylol.

t	+ 25 Tropfen	Mittel	+ 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
37·9	11·3678	—	10·7921	—	37·9	28·785
59·2	11·3079	11·3081	10·7820	10·78195	59·2	26·308
59·2	11·3083		10·7819			

Tabelle 19.

o-Xylol.

t		Mittel		Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
23·9	10·2345	10·23455	9·9144	—	23·85	32·015
23·8	10·2346					
23·7	10·2358	—	9·9153	—	23·7	32·05
59·3	10·1756	10·1753	9·8965	—	59·4	27·88
59·5	10·1750					

Tabelle 20.

m-Xylol.

t	+ 15 Tropfen	Mittel		Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
24·9	10·2095	—	9·9057	—	24·9	30·38
58·9	10·1529	—	9·8888	—	58·9	26·41

Tabelle 21.

Methylanilin.

t	Gew. des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gew. des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
24·6	10·8230	10·8231	9·9660	9·9659	24·6	42·86
24·6	10·8232		9·9658			
59·7	11·2219	11·2218	10·8378	10·8380	59·7	38·38
59·7	11·2217		10·8382			

Tabelle 22.

Mesitylen.

t	+ 15 Tropfen	Mittel		Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
23·5	10·0844	10·0844	10·7812	10·7812	23·5	30·32
23·5	10·0844		10·7812			
57·1	10·0452	10·0446	10·7787	10·7786	57·3	26·60
57·4	10·0440		10·7785			

Tabelle 23.

Isobutylacetat.

t	+ 25 Tropfen	Mittel		Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
24·0	10·5146	10·5152	10·0082	—	23·8	25·35
23·6	10·5158					
59·2	10·2991	—	9·8680	—	59·2	21·555
59·3	10·4075 (ein anderes Gefäss)		9·9766	—	59·3	21·545

Tabelle 24.

Jodbenzol.

t		Mittel		Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
23·5	11·9297	—	10·1876	—	23·5	43·55
	+ 30 Tropfen		+ 10 Tropfen			
59·6	10·9270	—	10·1441	—	59·6	39·08

Tabelle 25.

Fluorbenzol.

t	+ 20 Tropfen	Mittel		Mittel	Mittl. t	Gew. eines Tropfens in mg
9·3	12·8962					
9·3	12·9865	12·89623	12·2747 (Gefäss + Dampf)		9·3	31·077
9·3	12·8960					
	+ 25 Tropfen		+ 5 Tropfen			
34·5	12·9630		12·4122			
34·5	12·9631	12·96317	12·4126	12·41243	34·5	27·537
34·5	12·9634		12·4125			

In den Tabellen 26 bis 45 (inkl.) sind die aus den obigen Resultaten für $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ und mit Hilfe der Gleichung $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_B\,(t_c - t - 6)$ für t_c berechneten Werte angegeben. Darin ist k_B der Mittelwert von k für Benzol, nämlich 2·3866. Gleichzeitig sind die entsprechenden Werte aus den Steighöhenergebnissen für diejenigen Flüssigkeiten angeführt,

die nach dieser Methode untersucht worden sind, um aus der Identität der berechneten t_c-Werte einen indirekten Beweis für die Gültigkeit der Beziehung $w:\gamma = K_B:k_b$ bei jeder Temperatur zu erhalten. In Tabelle 46 sind die Werte von t_c angegeben, wie sie sich mit Hilfe der Waldenschen Beziehung, die die Kenntnis des Molekulargewichts nicht erfordert, berechnen.

Tabelle 26.

Brombenzol; $M = 156{\cdot}96$; $d_t = 1{\cdot}5203 - 0{\cdot}001282\,t$; t_c beob. $= 397°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
38·3	1·4713	37·593	845·60	398·6[1])
59·7	1·4438	34·795	792·57	397·8

Tabelle 27.

Brom; $M_{Br_2} = 159{\cdot}84$; t_c beob. $= 302{\cdot}2°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
0	3·1872	52·398	712·17	304·4
Ramsay und *Aston*; $k_B = 2{\cdot}1212$[2]).				
10·6	—	—	552·08	276·9
46·0	—	—	487·98	282·1
78·1	—	—	426·09	285·0

Tabelle 28.

Schwefelkohlenstoff; $M = 76{\cdot}14$; $d_t = 1{\cdot}29215 - 0{\cdot}0013025\,t$; t_c beob. = von 271·8 bis 279·6°.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
20·13	1·2659	35·437	544·05	254·1

Morgan und *Thomssen*, $t_c = 252{\cdot}1$; *Ramsay* und *Shields*, 270·2 bis 271·7; *Ramsay* und *Aston*, 251·1, 257·0, 257·4.

Tabelle 29.

Cymol; $M = 134{\cdot}112$; $d_t = 0{\cdot}862 - 0{\cdot}0008044\,(t - 11{\cdot}9°)$ t_c beob. $= 378{\cdot}6°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
18·7	0·8565	30·413	883·52	394·9
59·45	0·8235	26·330	785·20	394·5

Renard und *Guye*; $k_B = 2{\cdot}1108$.

t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
11·9	809·38	401·3	117·0	571·57	393·7
31·7	767·13	401·1	134·9	532·96	393·4
54·8	711·65	398·0	146·5	505·48	392·0
74·5	667·08	396·5	163·4	469·68	391·9
91·8	627·35	395·0	172·8	451·50	392·7
108·9	591·04	394·9		Mittl. t_c	395·5

[1]) Sowohl Fräulein C. M. Sillcox, die mit einem kleinern Mundstück arbeitet, wie auch Fräulein J. Y. Cann mit einem grössern und einem kleinern finden bei allen Temperaturen, dass $t_c = 397{\cdot}0°$.

[2]) Diese Autoren halten ihre Resultate nicht für genau, infolge der Schwierigkeit, den Meniskus der farbigen Flüssigkeit abzulesen.

Tabelle 30.

Dimethylanilin; $M = 121 \cdot 1$; $d_t = 0 \cdot 9589 - 0 \cdot 000825\ (t - 16 \cdot 7^{\circ})$;
t_c beob. $= 414 \cdot 45$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
21·5	0·95494	39·615	999·94	446·5
59·53	0·92360	34·900	900·74	442·9

Dutoit und *Friderich*; $k_B = 2 \cdot 1012$.

t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
22·7	891·5	453·0	76·7	762·5	445·6
43·5	838·6	448·6	99·0	708·3	442·1

Renard und *Guye*; $k_B = 2 \cdot 1108$.

t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10 9	909·75	447·9	126·7	644·16	437·9
41·0	845·41	447·5	134·8	626·26	437·5
55·0	811·76	445·6	154·0	582·87	436·2
78·9	753·38	441·8	165·0	560·61	436·6
96·0	714·26	440·4	175·5	535·28	435·1
108·8	684·25	438·9			

Tabelle 31.

Diphenylmethan; $M = 168 \cdot 1$; $d_t = 1 \cdot 0126 - 0 \cdot 0007914\ (t - 11)$;
t_c beob. $= 497$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
59·0	0·9746	37·80	1171·26	555·8
Dutoit und *Friderich*; $k_B = 2 \cdot 1012$.				
108·3	—	—	931·4	557·5
210·2	—	—	677·1	538·4

Tabelle 32.

Äthylbenzol; $M = 106 \cdot 08$; $d_t = 0 \cdot 88316 - 0 \cdot 0008333\ t$; t_c beob. $= 346 \cdot 4^{\circ}$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
21·0	0·86566	31·325	772·83	350·8
59·5	0·83358	26·775	681·13	351·3

Tabelle 33.

Äthylanilin; $M = 121 \cdot 098$; $d_t = 0 \cdot 9796 - 0 \cdot 000831\ t$; t_c beob. $= 425 \cdot 4^{\circ}$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
35·8	0·9499	37·98	962·06	444·9
58·7	0·9310	35·35	907·51	445·0
Dutoit und *Friderich*; $k_B = 2 \cdot 1012$.				
7·4	—	—	927·9	455·0
107·8	—	—	698·4	446·2
210·0	—	—	477·6	443·3

Tabelle 34.

Äthylenchlorid; $M = 98 \cdot 95$; $d_t = 1 \cdot 28015 - 0 \cdot 001528\ t$; t_c beob. $= \begin{cases} 288 \cdot 4 \\ 289 \cdot 3 \\ 283 \cdot 3 \end{cases}$

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
34·1	1·22805	33·178	618·79	299·4
60·0	1·18850	29·270	558·09	299·8

Tabelle 35.

Äthylidenchlorid; $M = 98{\cdot}95$; $d_t = 1{\cdot}207 - 0{\cdot}0016\,t$; t_c beob. = { 250·0, 254·5, 260·0 }

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
34·1	1·1524	26·043	506·87	252·5
56·9	1·1160	22·760	452·56	252·5

Tabelle 36.

Toluol; $M = 92{\cdot}064$; $d_t = 0{\cdot}8682 - 0{\cdot}000953\,(t - 15{\cdot}2)$; t_c beob. $= 320{\cdot}7^\circ$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
36·0	0·8484	28·925	658·57	318·0
59·2	0·8263	26·075	603·75	318·2

Ramsay und *Aston*, $k_B = 2{\cdot}1212$.

t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
15·2	631·0	318·7	78·4	490·8	315·8
46·6	563·9	318·0	132·5	382·2	319·5
				Mittel	318·0

Renard und *Guye*; $k_B = 2{\cdot}1108$.

t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
13·1	630·65	317·9	79·0	490·01	318·1
29·1	596·87	317·9	91·5	464·48	317·5
48·0	552·29	317·1	108·9	431·21	319·2
59·0	532·93	317·5		Mittel	317·9

Tabelle 37.

Phosphortrichlorid; $M = 137{\cdot}38$; t_c beob. $= 285{\cdot}5^\circ$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
35·6	1·5649	29·73	587·24	287·7
Ramsay und *Shields*; $k_B = 2{\cdot}1012$.				
16·4	—	—	562·3	288·0
46·2	—	—	499·8	290·0

Tabelle 38.

p-Xylol; $M = 106{\cdot}08$; $d_t = 0{\cdot}8801 - 0{\cdot}0008468\,t$; t_c beob. $= 344{\cdot}4^\circ$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
37·9	0·8480	28·785	720·00	345·6
59·2	0·8300	26·308	667·51	344·9

Tabelle 39.

o-Xylol; $M = 106{\cdot}08$; $d_t = 0{\cdot}8932 - 0{\cdot}0008425\,t$; t_c beob. $= 358{\cdot}3^\circ$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
23·85	0·8731	32·015	785·36	358·9
59·4	0·8432	27·880	701·07	359·2

Tabelle 40.

m-Xylol; $M = 106{\cdot}08$; $d_t = 0{\cdot}874 - 0{\cdot}000944\,(t - 10)$; t_c beob. $= 345{\cdot}6^\circ$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
24·9	0·8599	30·38	752·86	346·4
58·9	0·8271	26·41	671·67	346·3

Dutoit und *Friderich*; $k_B = 2{\cdot}1012$.

t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
15·7	714·2	361·6	136·7	445·8	354·8
74·9	583·4	358·5			

Renard und *Guye*.

t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10·0	707·95	351·4	88·0	540·82	350·2
38·0	651·47	352·7	99·4	516·76	350·2
49·8	624·47	351·6	109·0	499·18	351·5
63·9	592·78	350·7	128·3	458·93	351·7
76·8	564·88	350·4	136·5	442·46	352·1

Tabelle 41.

Methylanilin; $M = 107{\cdot}08$; $d_t = 0{\cdot}9944 - 0{\cdot}000801\,(t - 10)$; t_c beob. $= 428{\cdot}6^{\circ}$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
24·6	0·9827	42·86	977·78	440·3
59·7	0·9546	38·38	892·68	439·7
Dutoit und *Friderich*; $k_B = 2{\cdot}1012$.				
9·9	—	—	886·5	437·8
108·5	—	—	690·2	443·0
210·8	—	—	477·7	444·1

Tabelle 42.

Mesitylen; $M = 120{\cdot}1$; $d_t = 0{\cdot}8746 - 0{\cdot}00081\,t$; t_c beob. $= 367{\cdot}7^{\circ}$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
23·5	0·8656	30·32	812·61	370·0
57·3	0·8282	26·60	734·21	870·9

Renard und *Guye*; $k_B = 2{\cdot}1108$.

t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
11·4	758·23	376·6	92·2	582·01	373·9
25·1	722·05	373·2	108·9	544·83	373·0
36·3	703·75	375·7	127·0	509·38	374·3
55·4	661·74	374·9	146·6	465·98	373·4
64·8	646·60	377·1	156·2	445·30	373·2
74·3	619·39	373·8			

Tabelle 43.

Isobutylacetat; $M = 116{\cdot}1$; $d_t = 0{\cdot}8802 - 0{\cdot}001055\,(t - 10)$; t_c beob. $= \begin{cases} 288{\cdot}3^{\circ} \\ 295{\cdot}8^{\circ} \end{cases}$

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
23·8	0·8656	25·35	664·23	308·1
59·2	0·8282	21·55	581·54	309·0

Tabelle 44.

Jodbenzol; $M = 203{\cdot}96$; $d_t = 1{\cdot}8606 - 0{\cdot}001535\,t$; t_c beob. $= 448{\cdot}0°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
23·5	1·8245	43·55	1010·62	453·0
59·6	1·7691	39·08	925·73	453·5

Tabelle 45.

Fluorbenzol; $M = 96{\cdot}04$; $d_t = 1{\cdot}0466 - 0{\cdot}001208\,t$; t_c beob. $= 286{\cdot}6$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
9·3	1·0354	31·077	636·80	282·1
34·5	1·0049	27·537	575·62	281·7

Tabelle 46.

$$w_t = w_0(1 - \alpha' t);\quad t_c = \text{konst.}\,\frac{\alpha' + \alpha''}{\alpha'\alpha''};\quad \frac{w_t}{d_t} = v_t = v_0(1 - \alpha'' t).$$

Flüssigkeit	α'	α''	t_c	t_c aus k
Benzol	0·004078	0·003227	[288·5]	—
Konstante von Benzol = 0·51974.				
Pyridin	0·003472	0·002678	344	—
Brombenzol	0·003073	0·002423	383·6	398·2
Cymol	0·003103	0·002336	389·9	394·7
Äthylbenzol	0·003496	0·002747	337·9	351·0
Äthylenchlorid	0·003934	0·003058	302·0	299·6
Äthylidenchlorid	0·004654	0·003737	250·8	252·5
Äthylanilin	0·002729	0·002038	445·5	445·0
Dimethylanilin	0·002935	0·002232	409·8	444·4
Toluol	0·003670	0·002876	322·3	318·1
p-Xylol	0·003504	0·002783	335·1	345·3
o-Xylol	0·003332	0·002590	356·7	359·0
m-Xylol	0·003508	0·002613	347·1	346·4
Methylanilin	0·002775	0·002112	433·5	440·0
Mesitylen	0·003345	0·002307	380·7	370·5
Isobutylacetat	0·003842	0·002928	312·8	308·5
Fluorbenzol	0·004338	0·003344	275·2	281·9

Erörterung der Ergebnisse.

Die oben untersuchten Flüssigkeiten waren von der grössten erreichbaren Reinheit. Das Brombenzol und Jodbenzol wurden im hiesigen Laboratorium besonders hergestellt. Das Diphenylmethan stammte von Eimer und Amend und wurde unmittelbar vor der Bestimmung frisch destilliert. Das Isobutylacetat, *m*-Xylol, *o*-Xylol, *p*-Xylol, eine Probe von Mesitylen, Brom und Phosphortrichlorid waren von Kahlbaum und wurden in der Regel unmittelbar vor dem Gebrauch frisch destilliert, während die andern, einschliesslich eines Präparats von Mesitylen

von der Hoffman und Kropff Chemical Company[1]) für diese Arbeit, besonders hergestellt worden waren und direkt verwendet wurden. Einen Begriff von der Reinheit letzterer Präparate gibt der Umstand, dass der Schwefelkohlenstoff nur den angenehmen ätherischen Geruch besass, der für die reine Substanz charakteristisch ist. Die beiden hier verwendeten Präparate von Mesitylen aus verschiedenen Quellen schienen durchaus miteinander vertauschbar zu sein, da kein Unterschied im Tropfengewicht zu beobachten war.

Man wird bemerken, dass vier Flüssigkeiten bei nur einer Temperatur untersucht wurden, nämlich Brom, Phosphortrichlorid, Diphenylmethan und Schwefelkohlenstoff. Beim Schwefelkohlenstoff wurde es nur für nötig gehalten, eine einzige Temperatur zu untersuchen, um festzustellen, ob dieses zweifellos reine Präparat einen höhern Wert von t_c ergeben würde als der für ein anderes Präparat von Morgan und Thomssen gefundene. Dies hätte den beträchtlich höhern Wert von Ramsay und Shields erklären können, der von Ramsay und Aston nicht wiedergefunden werden konnte. Wie man indessen bemerken wird, ist der gefundene Wert nur wenig grösser als der von Morgan und Thomssen, wodurch gezeigt wird, dass dieser kleinere Wert richtig ist. Mit Phosphortrichlorid ergaben sich Schwierigkeiten bei 60°. Es bildete sich eine gelbe Substanz in der Luftkapillare, vielleicht infolge mangelhaften Ausschlusses von Wasser durch die Tropfenröhren. Da das Ergebnis bei der niedrigern Temperatur mit der beobachteten kritischen Temperatur und mit der aus den kapillaren Steighöhen bei einer andern Temperatur erhaltenen übereinstimmte, wurden keine weitern Bestimmungen gemacht. Das Resultat für Brom bei der niedrigen Temperatur wurde für ausreichend erachtet, da es mit der beobachteten kritischen Temperatur praktisch übereinstimmte, und da die Zahlen von Ramsay und Aston aus den kapillaren Steighöhen, die damit nicht übereinstimmten, von den Autoren als wahrscheinlich ungenau bezeichnet wurden. Die gewöhnliche niedrige Temperatur, 34°, liegt unterhalb des Schmelzpunkts des Diphenylmethans, welches infolgedessen durch spontane Kristallisation Schwierigkeiten bereitete. Da der Steighöhenwert bei einer andern Temperatur mit dem 60°-Resultat übereinstimmte, wurden auch hier weitere Bestimmungen für überflüssig erachtet.

Da im Falle des Broms der Wert von t_c gleich der beobachteten kritischen Temperatur ist, und in den Fällen von Phosphortrichlorid und Diphenylmethan sich praktisch dasselbe t_c aus der kapillaren Steighöhe

[1]) 619 Kent Av. Brooklyn N. Y.

bei einer andern Beobachtungstemperatur ergibt, so können wir folgern, dass alle obigen Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Dimethylanilins, in bezug auf das Molekulargewicht normal, d. h. nichtassociiert sind, denn alle, mit dieser Ausnahme, führen bei beiden Beobachtungstemperaturen (innerhalb sehr geringer Abweichungen) zu dem gleichen berechneten Wert von t_c.

Im Falle des Dimethylanilins zeigt sich der gleiche Gang in den Tropfengewichten wie in den Resultaten aus den Steighöhen, aber es ist ganz wahrscheinlich, dass diese Diskrepanz in t_c von 0·8 % zwischen 21·5 und 59·5° von der Zersetzung dieser sehr unbeständigen Flüssigkeit, die sich, dem Licht ausgesetzt, sehr rasch dunkel färbt, herrührt. Hier wurde das Resultat bei der niedrigen Temperatur zuerst erhalten, als die Flüssigkeit frisch war; möglicherweise hätte ein Vorgehen in umgekehrter Richtung einen entgegengesetzt gerichteten Gang hervorgebracht. Welches immer aber auch der Grund sein mag, so können wir aus den Resultaten nicht sagen, dass das Molekulargewicht normal sei, obgleich es ganz klar ist, dass, wenn es sich mit der Temperatur ändert, die Änderung nicht sehr erheblich ist.

Die Übereinstimmung des berechneten t_c mit der beobachteten kritischen Temperatur erweist sich als sehr befriedigend für die folgenden Flüssigkeiten: Brom, Brombenzol, Äthylidenchlorid, Toluol, Phosphortrichlorid, *p*-Xylol, *o*-Xylol und *m*-Xylol, während für Mesitylen, Äthylbenzol und Jodbenzol die Abweichungen weniger als 1 % für das erstere und nur wenig mehr für die beiden letztern ausmachen. Für alle andern Flüssigkeiten ist das berechnete t_c, d. h. die fiktive kritische Temperatur, nämlich der Punkt, 6° unterhalb dessen gemäss der Formel $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_B(t_c - t - 6)$, $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ Null werden würde, höher als der beobachtete kritische Wert für Cymol, Dimethylanilin, Äthylenchlorid, Methylanilin, Äthylanilin, Isobutylacetat und Diphenylmethan, während es nur für Schwefelkohlenstoff und Fluorbenzol niedriger ist.

Es ist nur für die folgenden Flüssigkeiten möglich, mit diesen Werten des berechneten t_c die entsprechenden aus den kapillaren Steighöhen ermittelten Zahlen zu vergleichen und somit indirekt die Gültigkeit der Beziehung $w:y = K_B:k_B$ bei derselben Temperatur zu beweisen: Schwefelkohlenstoff, Cymol, Dimethylanilin, Diphenylmethan, Äthylanilin, Toluol, Phosphortrichlorid, *m*-Xylol, Methylanilin und Mesitylen. Bei Toluol und Phosphortrichlorid herrscht praktisch vollkommene Übereinstimmung zwischen den t_c-Werten aus den Tropfen-

gewichten und aus den Steighöhen. Bei Diphenylmethan, Äthylanilin, Cymol und Methylanilin lässt sich immer bei einer Temperatur ein t_c-Wert finden, der gleich der einen konstanten Zahl ist, welche sich bei beiden Temperaturen aus dem Tropfengewicht ergibt. Im Falle der letztern Flüssigkeit scheint die nach den Steighöhenwerten sich ergebende grosse Änderung zwischen 9·9 und 108·5° gegenüber der kleinern zwischen 108·5 und 210·8° auf einen Fehler in der Steighöhenmethode hinzudeuten. Bei Dimethylanilin ist der Gang in allen Resultaten der gleiche, obgleich kaum behauptet werden kann, dass die Übereinstimmung unter den Steighöhenergebnissen befriedigend sei — alles dies, einschliesslich des Ganges, mag indessen sehr wohl auf die Zersetzung dieser sehr unbeständigen Flüssigkeit zurückzuführen sein. Bei Cymol wird man bemerken, dass das Mittel aus allen Steighöhenwerten von t_c, 395·5°, in guter Übereinstimmung mit dem konstanten Tropfengewichtswert 394·7° steht. Für *m*-Xylol sind die Tropfengewichtswerte konstant, aber niedriger als alle Zahlen aus den Steighöhen, da indessen diese letztern nur insofern übereinstimmen, als sie einen höhern Wert liefern und voneinander stärker abweichen als die niedrigere von der Tropfengewichtszahl, so scheint dies auf die Möglichkeit eines Fehlers in der Steighöhenbestimmung hinzuweisen.

In Tabelle 46 sind die mit Hilfe der Waldenschen Beziehung, die keine Kenntnis des Molekulargewichts erfordert, berechneten t_c-Werte angegeben. In sieben Fällen ist die Übereinstimmung mit den aus k berechneten Werten so gut, wie sie erwartet werden kann; in den andern 8 dagegen ist die Abweichung grösser als sie, unserer Ansicht nach, durch die Versuchsfehler gerechtfertigt wird. Dies dürfte darauf hindeuten, dass es gewisse Fälle gibt, in denen diese Beziehung nicht in befriedigender Weise gilt.

Schluss.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Nach der neuen Definition des normalen Molekulargewichts, wonach die normale (Benzol-)Konstante k_B für die Flüssigkeit einen konstanten Wert von t_c in der Beziehung $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_B\,(t_c - t - 6)$ liefert, unabhängig von der Beobachtungstemperatur, sind die folgenden Flüssigkeiten als ebenso nichtassociiert zu betrachten, wie es das Benzol selbst ist: Brombenzol, Brom, Äthylidenchlorid, Toluol, Phosphortrichlorid, *p*-, *o*- und *m*-Xylol, Mesitylen, Äthylbenzol, Jodbenzol, Fluor-

benzol, Cymol, Äthylenchlorid, Methylanilin, Äthylanilin, Isobutylacetat, Schwefelkohlenstoff und Diphenylmethan. Beim Dimethylanilin beträgt die Diskrepanz der t_c-Werte 0·8 %, was für einen Versuchsfehler viel zu gross ist und nur anzeigen kann, dass das Molekulargewicht etwas abnorm ist; dies mag sehr wohl von der Zersetzlichkeit dieser Flüssigkeit herrühren.

2. Von den für die obigen Flüssigkeiten berechneten t_c-Werten stimmen diejenigen für Brombenzol, Brom, Äthylidenchlorid, Toluol, Phosphortrichlorid *o*-, *p*- und *m*-Xylol ausgezeichnet mit den beobachteten Werten der kritischen Temperatur überein. Die Abweichung von diesem Wert beträgt weniger als 1 % bei Mesitylen und nur wenig mehr bei Äthylbenzol und Jodbenzol.

3. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten Werten von t_c nach den Tropfengewichten und nach den Steighöhen, wenn man die 11 Flüssigkeiten vergleicht, die nach dieser Methode untersucht worden sind, erweist sich als äusserst zufriedenstellend bei Toluol und Phosphortrichlorid. In den andern Fällen stimmt das Mittel aus den t_c-Werten nach der Steighöhenmethode gut mit der Zahl aus den Tropfengewichten überein und nur beim Mesitylen und dem *m*-Xylol weicht der Mittelwert aus den Steighöhen von dem Tropfengewichtswert ab. Im Falle der letztern Flüssigkeit scheint dies jedoch nicht von grosser Bedeutung zu sein, da die Werte der beiden Beobachter, obgleich sie durchwegs höher liegen, auch nicht leidlich miteinander übereinstimmen.

4. Die Werte von t_c, berechnet nach der Waldenschen Beziehung, ohne Benutzung des Molekulargewichts, stimmen in sieben Fällen (von 15, in denen sie angewendet werden konnte) sehr gut mit den aus k_B berechneten Zahlen überein. Die Abweichung in den andern Fällen deutet aber darauf hin, dass diese Beziehung wahrscheinlich nicht so allgemein ist, wie zuerst angenommen wurde.

Laboratory of Physical Chemistry.

Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze.

VII. Die Tropfengewichte von einigen der niedern Ester und die daraus berechneten Oberflächenspannungen und Molekulargewichte.

Von

J. Livingston R. Morgan und Frederick W. Schwartz[1]).

(Beitrag aus den Havemeyer-Laboratorien der Columbia University.)

(Eingegangen am 1. 5. 11.)

Der Zweck dieser Untersuchung war die weitere Prüfung des Morganschen Tropfengewichtsapparats, um erstens die neue Definition des normalen Molekulargewichts im flüssigen Zustand auf weitere Flüssigkeiten anzuwenden, und zweitens die aus den Tropfengewichten sich ergebenden Werte der Oberflächenspannung mit den aus den kapillaren Steighöhen ermittelten direkt zu vergleichen. Die Hauptschwierigkeit, die sich bisher beim Vergleich der Tropfengewichtsresultate mit den Steighöhenergebnissen geltend gemacht hat, ist der Umstand, dass sich in vielen Fällen aus den Arbeiten der verschiedenen Beobachter der kapillaren Steighöhen kein übereinstimmender Wert finden liess, da die Werte weit auseinander gingen. Um alle derartigen Schwankungen in den in dieser Arbeit verwendeten Steighöhenergebnissen zu vermeiden, sind diejenigen Flüssigkeiten, die niedern Ester, benutzt worden, von denen acht sorgfältig von Ramsay und Aston[2]) untersucht worden sind, und zwar in jedem Falle durch Beobachtungen bei drei Temperaturen und in zwei Kapillaren von verschiedener innerer Weite. Ein grosser Vorteil dieser Art des Vergleichs besteht darin, dass er uns gleichzeitig in den Stand setzt, den Grad der Übereinstimmung festzustellen, der von der kapillaren Steighöhenmethode unter idealen Bedingungen zu erwarten ist, d. h. dann, wenn alles identisch ist mit Ausnahme der innern Weite der benutzten Kapillare, und dass

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 98 (1894).

er uns ein Kriterium dafür liefert, welche Divergenzen in den Steighöhenergebnissen zu erwarten sind, wenn in der Arbeit nichts identisch ist mit Ausnahme des Namens der benutzten Flüssigkeit. Eine weitere Schwierigkeit, auf die früher gestossen wurde, wird ebenfalls durch den Gebrauch dieser gleichmässigen Resultate behoben, nämlich diejenige, die von der Verwendung einer verschiedenen Dichte oder vielmehr Dichtedifferenz der Flüssigkeit und des Dampfs bei der gleichen Temperatur für dieselbe Flüssigkeit in der Berechnung herrührt, denn der Wert von $\gamma = {}^1/_2\, hr\, (d_F - d_D)$ ist in sehr entschiedener Weise hiervon abhängig.

Das hier verwendete Mundstück war ein solches mit einem geraden scharfen Rand, etwas grösser als das von Morgan und Thomssen benutzte und kleiner als das von Morgan und Daghlian und besass einen Durchmesser von annähernd 5·65 mm. Infolge des Umstands, dass bei diesem Apparat eine Anzahl verschiedener Wägegefässe benutzt wurden, sind die Gesamtgewichte von Gefäss und Tropfen in vielen Fällen für die gleiche Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen verschieden. Es ist hier zu beachten, dass beim Gebrauch dieses Apparats zwischen den Gewichten der 5-Tropfenabzüge kein Vergleich gezogen werden kann, ausgenommen wenn sie sich auf dieselbe Flüssigkeit bei derselben Temperatur beziehen. Dies ist in dem Umstand begründet, dass durch Hängenlassen eines Tropfens im Apparat bei der Bestimmung des 5-Tropfenabzugs immer die gleiche Zeit verstreichen gelassen wurde, wie bei der 25-Tropfenbestimmung der betreffenden Flüssigkeit bei derselben Temperatur, und infolgedessen bedeutet dieses Gewicht immer das Gewicht von 5 Tropfen vermindert um den Verlust durch Verdampfung. Daher sagen zwei gleiche Gewichte für das Gefäss plus 5 Tropfen für verschiedene Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen nicht notwendigerweise aus, dass das Gewicht von einem Tropfen in beiden Fällen das gleiche ist, denn diejenige Flüssigkeit, die das grössere Tropfengewicht besitzt, wird durch ihren Verlust durch Verdampfung infolge von längerm Stehen oder von höherm Dampfdruck an Gesamtgewicht entschieden vermindert erscheinen. Nur wenn die Abzüge im Zusammenhange mit den Bestimmungen, zu denen sie gehören, betrachtet werden, lassen sich vergleichbare Resultate, d. h. das Gewicht von einem Tropfen, erhalten[1]).

---

[1]) Dies wird weiter durch den Umstand kompliziert, dass in allen Fällen, in denen ein Gewicht von weniger als 10 g angegeben ist, ein Korkstopfen auf dem Wägegefäss benutzt wurde, und der Kork war, obgleich er für jede Bestimmung konstantes Gewicht besass, nicht durchwegs der gleiche.

In Tabelle 1 sind die experimentellen Ergebnisse für Benzol bei zwei Temperaturen angegeben, zusammen mit den Werten von $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ und demjenigen von k_B, berechnet aus der Beziehung:

$$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_B\,(288{\cdot}5 - t - 6).$$

Dies soll der Eichung des Mundstücks dienen, da der gefundene Wert von k_B dann durchwegs dazu benutzt wird, das t_c für die andern Flüssigkeiten zu berechnen und aus dessen Konstanz bei verschiedenen Beobachtungstemperaturen in jedem einzelnen Falle zu beweisen, dass das Molekulargewicht der betreffenden Flüssigkeit sich normal verhält, d. h. für die Flüssigkeit ebenso gross ist wie für das Gas.

Tabelle 1.

Benzol; $M = 78$; t_c beob. $= 288{\cdot}5^{\circ}$.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
10	7·6515		7·0063		
	7·6516	7·6515	7·0062	7·0063	32·260
	7·6515		7·0064		
	7·6514		7·0063		
40·7	11·0195		10·4610		
	11·0194	11·0194	10·4612	10·4611	27·915
	11·0194		10·4611		
	11·0193		10·4611		

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	k_B
10	0·88956	32·260	636·72	2·3374
40·7	0·85683	27·915	564·90	2·3372
			Mittel k_B =	2·3373

In Tabelle 2 sind die experimentellen wie auch die abgeleiteten Werte für Pyridin angegeben. Dieselben werden als eine vorläufige Probe der Genauigkeit der Eichungskonstante k_B des Mundstücks dienen. Man sieht, dass dieser Wert von k_B zu einem Wert von $t = 346{\cdot}85^{\circ}$ führt anstatt von $346{\cdot}6^{\circ}$, wie ihn Morgan aus den Resultaten von Morgan und Higgins berechnet hat. Nach diesem Ergebnis können wir den Wert von k_B als befriedigend betrachten.

Tabelle 2.

Pyridin; $M = 79$; $t_c = 346{\cdot}6^{\circ}$ [1]).

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
0	8·5643		7·6986		
	8·5642	8·5643	7·6984	7·69847	43·292
	8·5643		7·6984		
	8·5644		7·6985		
34·25	11·7086		10·9472		
	11·7084		10·9474		
	11·7085	11·7086	10·9475	10·9473	38·065
	11·7087		10·9472		
	11·7088		10 9472		

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c berechn. aus k_B
0·1	1·0014	43·292	796·31	346·8
34·25	0·9672	38·065	716·58	346·9

In den Tabellen 3 bis 13 sind die experimentellen Werte für die neuen untersuchten Flüssigkeiten angegeben, nämlich für Methylformiat, Äthylformiat, Propylformiat, Amylformiat, Methylacetat, Äthylacetat, Propylacetat, Methylpropionat, Äthylpropionat, Methylisobutyrat und Methylbutyrat. Diese Präparate wurden, mit Ausnahme des Amylformiats, das von Eimer und Amend geliefert worden war und trotz Reinigung vor der Bestimmung nicht als befriedigend erachtet werden kann, von der Hoffman und Kropff Chemical Company für die Arbeit besonders hergestellt und in dem Zustand, in dem sie geliefert wurden, verwendet. Man wird hier bemerken, dass die maximale Abweichung vom Mittel, d. i. dort wo die „25"-Bestimmungen um 0·3 mg und die Abzüge auch um 0·03 differieren, nur ungefähr 0·05 % beträgt, während die mittlere Abweichung viel geringer ist. Dies ist natürlich nur der variable Fehler; die Abwesenheit eines konstanten Fehlers wird dagegen in jedem einzelnen Falle vielleicht besser durch die später angegebenen Resultate gezeigt.

Tabelle 3.

Methylisobutyrat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
10	9·8776		9·3452		
	9·8775	9·8775	9·3450	9·34512	26·619
	9·8773		9·3451		
	9·8776		9·3452		

[1]) Siehe Nr. IV dieser Reihe.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
33·87	9·8085		9·3336		
	9·8084		9·3337		
	9·8083	9·80845	9·3335	9·33366	23·740
	9·8083		9·3338		
	9·8087		9·3338		
60·1	9·7385		9·3260		
	9·7386		9·3261		
	9·7387	9·73862	9·3259	9·32594	20·634
	9·7387		9·3259		
	—		9·3259		

Tabelle 4.

Äthylpropionat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
10	6·7887		6·2480		
	6·7888	6·78875	6·2480	6·2479	27·043
	6·7888		6·2478		
	6·7887		6·2478		
33·89	9·8185		9·3356		
	9·8187	9·8186	9·3356	9·33557	24·152
	9·8186		9·3355		
	9·8186		9·3356		
59·15	10·7920		10·3682		
	10·7921	10·7920	10·3682	10·36812	21·194
	10·7920		10·3681		
	10·7919		10·3680		

Tabelle 5.

Methylpropionat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
10	6·8100		6·2513		
	6·8102	6·81007	6·2513	6·2512	29·944
	6·8100		6·2512		
	6·8101		6·2510		
34·65	10·9364		10·4426		
	10·9362	10·9363	10·4425	10·44257	24·687
	10·9363		10·4425		
	10·9363		10·4427		
59·75	10·8000		10·3701		
	10·8002		10·3703		
	10·8002	10·8001	10·3702	10·37012	21·499
	10·8001		10·3699		
	10·8000		—		

Tabelle 6.

Äthylformiat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
0·1	8·1827		7·6228		
	8·1827	8·18275	7·6230	7·62298	27·989
	8·1828		7·6230		
	8·1828		7·6231		
6·0	8·3243		7·7809		
	8·3243	8·3243	7·7810	7·7809	27·170
	8·3242		7·7808		
	8·3244		7·7809		
10·0	8·3355		7·8028		
	8·3358	8·33567	7·8030	7·80292	26·638
	8·3357		7·8029		
	8·3357		7·8030		
17·0	8·2888		7·7751		
	8·2886	8·2888	7·7752	7·7752	25·680
	8·2889		7·7753		
	8·2889		7·7752		
36·95	10·9059		10·4381		
	10·9058	10·9059	10·4382	10·43815	23·388
	10·9059		10·4380		
	10·9060		10·4383		

Tabelle 7.

Methylacetat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
0·1	8·2152		7·6292		
	8·2151	8·21512	7·6291	7·6291	29·301
	8·2150		7·6291		
	8·2152		7·6290		
10·0	6·8070		6·2510		
	6·8069	6·80687	6·2509	6·25085	27·801
	6·8068		6·2508		
	6·8068		6·2507		
34·2	8·2822		7·7990		
	8·2823	8·28227	7·7991	7·79907	24·160
	8·2822		7·7991		
	8·2824		7·7991		

Tabelle 8.

Propylacetat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
0·1	8·1884		7·6199		
	8·1885	8·18855	7·6198	7·6199	28·433
	8·1886		7·6199		
	8·1887		7·6200		

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
34·6	7·4602		6·9773		
	7·4603	7·46022	6·9773	6·97727	24·148
	7·4602		6·9772		
	7·4602		6·9773		
60·1	11·1213		10·6972		
	11·1216	11·12147	10·6973	10·69732	21·208
	11·1215		10·6974		
	11·1215		10·6974		

Tabelle 9.

Methylbutyrat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
10	8·3627		7·8043		
	8·3626	8·36262	7·8042	7·80422	27·920
	8·3627		7·8042		
	8·3625		7·8042		
34·8	8·2869		7·7885		
	8·2867	8·2868	7·7885	7·7885	24·915
	8·2868		7·7885		
	8·2868		7·7885		
59·85	8·2217		7·7824		
	8·2218		7·7824		
	8·2217	8·22168	7·7824	7·7824	21·964
	8·2216		7·7824		
	8·2216		—		

Tabelle 10.

Propylformiat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
0·1	7·5616		6·9895		
	7·5615	7·56152	6·9895	6·98945	28·604
	7·5615		6·9894		
	7·5615		6·9894		
5·4	8·3638		7·8050		
	8·3639	8·36382	7·8050	7·8050	27·941
	8·3638		7·8050		
	8·3638		7·8050		
10·0	8·3492		7·8026		
	8·3494	8·34935	7·8027	7·80262	27·337
	8·3494		7·8027		
	8·3494		7·8025		
17·0	8·3283		7·7992		
	8·3284	8·32835	7·7992	7·7992	26·458
	8·3284		7·7992		
	8·3283		7·7992		

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
34·75	7·4595		6·9733		
	7·4593	7·45942	6·9735	6·97347	24·298
	7·4594		6·9736		
	7·4595		6·9735		
60·3	7·3903		6·9620		
	7·3903		6·9619		
	7·3902	7·3903	6·9619	6·96192	21·419
	7·9305		6·9619		
	7·3902		—		

Tabelle 11.

Methylformiat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
0·1	8·2323		7·6345		
	8·2323	8·23237	7·6345	7·63452	29·893
	8·2325		7·6345		
	8·2324		7·6346		
6·7	8·3898		7·8125		
	8·3898	8·38975	7·8126	7·81255	28·860
	8·3897		7·8125		
	8·3897		7·8126		
10·0	7·5554		6·9906		
	7·5553	7·5554	6·9906	6·99055	28·243
	7·5554		6·9904		
	7·5555		6·9906		
16·4	8·3485		7·8013		
	8·3486	8·3485	7·8013	7·8013	27·360
	8·3485		7·8013		
	8·3484		7·8013		
27·82	8·3071		7·7948		
	8·3072	8·30717	7·7949	7·7949	26·614
	8·3071		7·7949		
	8·3073		7·7950		

Tabelle 12.

Amylformiat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
10·0	8·3484		7·7993		
	8·3486	8·3485	7·7992	7·79922	27·464
	8·3485		7·7992		
	8·3485		7·7992		
35·0	8·2813		7·7875		
	8·2813	8·28135	7·7875	7·7875	24·693
	8·2814		7·7875		
	8·2814		—		

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
60·1	8·2176		7·7796		
	8·2176		7·7796		
	8·2177	8·21767	7·7797	7·7796	21·904
	8·2177		7·7795		
	8·2177		—		

Tabelle 13.

Äthylacetat.

t	Gewicht des Gefässes + 25 Tropfen	Mittel	Gewicht des Gefässes + 5 Tropfen	Mittel	Gew. eines Tropfens in mg
0·1	7·5421		6·9834		
	7·5420	7·5421	6·9834	6·9833	27·940
	7·5421		6·9832		
	7·5422		6·9832		
34·6	7·4442		6·9767		
	7·4443		6·9768		
	7·4443	7·44424	6·9767	6·97674	23·375
	7·4442		6·9769		
	7·4442		6·9766		
60·5	7·3658		6·9646		
	7·3659	7·3659	6·9647	6·96462	20·064
	7·3659		6·9646		
	7·3660		6·9646		

In den Tabellen 14 bis inkl. 24 sind die aus den obigen experimentellen Resultaten abgeleiteten Werte $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$, t_c und γ (Oberflächenspannung) angegeben zusammen mit den entsprechenden Grössen aus den kapillaren Steighöhenergebnissen von Ramsay und Aston und andern.

Die hier benutzten Dichten wurden mit Ausnahme derjenigen von Amylformiat, die zum Teil aus den von Homfray und Guye[1]) verwendeten extrapoliert worden sind, durch Auftragen der Resultate von Young[2]) ermittelt.

Die angegebenen t_c-Werte aus dem Tropfengewicht sind alle mit Hilfe des oben für Benzol gefundenen Werts von k_B, nämlich 2·3373 in der Gleichung $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}3373\,(t_c - t - 6)$ berechnet. Diejenigen aus den kapillaren Steighöhen anderseits erhielten wir durch Gebrauch des spezifischen Werts von k_B, der der Arbeit des betreffenden Beobachters für Benzol entnommen wurde oder durch Verwendung der

[1]) Journ. Chim. Phys. 1, 505 (1904).

[2]) Trans. Chem. Soc. 63, 1191 (1893).

Ramsay und Shieldsschen Konstante, wenn der Beobachter die innere Weite seiner Kapillare mittels ihrer Benzolwerte kalibrierte. Naturgemäss wird hier der Vergleich des Tropfengewichts mit der Oberflächenspannung aus der Steighöhe mittels zweier Gleichungen, wie der obigen, auf Grund der Gleichheit der gefundenen t_c-Werte vorgenommen, denn da M in beiden Fällen dasselbe, und d jedesmal dieselbe Funktion der Temperatur ist, so zeigt die Identität von t_c, dass wir bei der gleichen Temperatur die Beziehung $\gamma : w = k'_B : k_B$ haben würden. Wenn der Vergleich selbst bei derselben Temperatur t vorgenommen wird, ist die obige Beziehung natürlich selbstverständlich, da M, d, t und 6 immer dieselben sind, so dass, wenn die t_c ebenfalls identisch sind, sich das Tropfengewicht in Milligrammen zu der Oberflächenspannung in Dynen pro Zentimeter verhält wie die resp. k_B-Werte bei der gleichen Temperatur zueinander, $\gamma : w = k'_B : k_B$.

Eine Schwierigkeit bei diesem indirekten Vergleich von Tropfengewicht und Oberflächenspannung besteht in der Möglichkeit, dass die benutzten Dichten nicht gleich oder nicht die gleiche Funktion der Temperatur sind. Eine andere macht sich dadurch geltend, dass das für die betreffende Flüssigkeit gefundene t_c mit der Temperatur zu- oder abnimmt. Der einfachste Weg zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten besteht darin, dass man die Oberflächenspannungen selbst bei derselben Temperatur direkt vergleicht. In dem zweiten Teil jeder der folgenden Tabellen findet man die Oberflächenspannungen, wie sie sich direkt aus der Steighöhe ergeben, und gleichzeitig diejenigen Werte, die aus den Tropfengewichtsoberflächenspannungen inter- oder extrapoliert worden sind. Letztere sind aus dem Tropfengewicht bei jeder Beobachtungstemperatur mit Hilfe der Gleichung $\gamma_{\text{Dynen}} = w \frac{k_B}{2{\cdot}3373}$ berechnet worden, wo der Wert von k_B von dem Beobachter der kapillaren Steighöhe abhängig ist. Die differierenden Werte von γ, die man durch Verwendung der verschiedenen k_B-Werte erhält, würden vielleicht am zweckmässigsten durch den Gebrauch eines Wertes von k_B aus der Steighöhe, der das Mittel aus allen beobachteten ist, ausgeglichen werden. Dieser würde dann einen Wert von ungefähr 2·1111 haben und sich von dem Ramsay und Shieldsschen (2·1012) um 0·47 % und von dem Ramsay und Astonschen (2·1211) um 0·5 % unterscheiden, während er praktisch gleich dem Werte von Renard und Guye (2·1108) wäre.

Alle extrapolierten Werte sind in den Tabellen mit einem * bezeichnet.

In Tabelle 25 sind für die obigen Flüssigkeiten die Werte von t_c, wie sie sich aus der modifizierten Waldenschen Beziehung:

$$t_c = \text{konst.}\ \frac{\alpha' + \alpha''}{\alpha'\alpha''}$$

ergeben, wo α' und α'' aus den Gleichungen:

$$w_t = w_0(1 - \alpha' t)$$

und

$$v_t = \frac{w_t}{d_t} = v_0(1 - \alpha'' t)$$

ermittelt worden. Dabei wurden die Werte bei den äussersten Temperaturen verwendet, um die Fehler so gering wie möglich zu machen. Der Wert der Konstante ist hier wie in den vorhergehenden Abhandlungen, derjenige, der sich als notwendig erwies, um t_c für Benzol den Wert 288·5 zu erteilen.

Tabelle 14.

Methylisobutyrat; $M = 102{\cdot}08$; t_c beob. $= 267{\cdot}6°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(= w\frac{k_{R.\,u.\,A.}}{2{\cdot}3373}\right)$	$\gamma\left(= w\frac{k_{R.\,u.\,G.}}{2{\cdot}3373}\right)$
10·0	0·90033	26·619	623·57	*282·8*	24·158	24·040
33·9	0·87328	23·740	567·55	*282·7*	21·545	21·440
60·1	0·84295	20·634	505·06	*282·2*	18·726	18·634

Ramsay und *Aston*; $k_B = 2{\cdot}1212$.

t	$r = 0{\cdot}01708$ cm: $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$r = 0{\cdot}01046$ cm: $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10·0	563·6	*281·7*	563·0	*281·4*
46·2	487·3	*281·9*	486·1	*281·4*
78·2	415·0	*279·8*	415·1	*279·9*

Renard und *Guye*; $k_B = 2{\cdot}1108$.

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10·5	563	*283·2*	55·0	467	*282·2*
30·5	519	*282·4*	75·0	422	*280·9*
41·0	496	*282·0*	86·6	396	*280·2*

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{R.\,u.\,A.}$		$\gamma_{M.\,u.\,S.}$ aus $w\frac{2{\cdot}1212}{2{\cdot}3373}$
10·0	24·11	24·08	24·16
46·2	20·29	20·04	20·22
78·2	16·70	16·64	16·78 *

	$\gamma_{R.\,u.\,G.}$	$\gamma_{M.\,u.\,S.}$ aus $w \frac{2.1108}{2.3373}$
10·5	24·06	24·03
30·5	21·82	21·81
41·0	20·63	20·68
55·0	19·18	19·18
75·0	17·02	17·04 *
86·6	15·78	15·80 *

Tabelle 15.

Äthylpropionat; $M = 102{\cdot}08$; t_c beob. $= 272{\cdot}9°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(= w\frac{2.1212}{2.3373}\right)$
10·0	0·90106	27·043	633·16	*286·9*	24·543
33·9	0·87435	24·152	576·93	*286·7*	21·919
59·2	0·84502	21·194	517·92	*286·8*	19·234

Ramsay und *Aston*; $k_B = 2{\cdot}1212$.

t	$r = 0{\cdot}01708$ cm $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$r = 0{\cdot}01046$ cm $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10·0	574·0	286·6	576·2	*287·6*
46·2	496·1	286·1	496·9	*286·5*
78·2	428·1	286·0	427·8	*285·9*

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{R.\,u.\,A.}$		$\gamma_{M.\,u.\,S.}$ aus $w \frac{2.1212}{2.3373}$
10·0	24·57	24·67	24·54
46·2	20·58	20·62	20·60
78·2	17·24	17·22	17·20 *

Tabelle 16.

Methylpropionat; $M = 88{\cdot}06$; t_c beob. $= 257{\cdot}4°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(= w\frac{2.1212}{2.3373}\right)$
10·0	0·92678	27·944	582·31	*265·1*	25·360
34·7	0·89758	24·687	525·14	*265·4*	22·405
59·8	0·86692	21·499	468·04	*266·1*	19·511

Ramsay und *Aston*; $k_B = 2{\cdot}1212$.

t	$r = 0{\cdot}01708$ cm $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$r = 0{\cdot}01046$ cm $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10·0	524·3	*263·2*	530·2	*266·0*
46·2	447·3	*263·1*	450·2	*264·4*
78·2	378·8	*262·8*	381·9	*264·2*

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{R. u. A.}$		$\gamma_{M. u. S.}$ aus $w \frac{2·1212}{2·3373}$
10·0	25·23	25·51	25·36
46·2	20·85	20·98	21·08
78·2	17·11	17·26	17·30 *

Tabelle 17.

Äthylformiat; $M = 74·08$; t_c beob. = 235·2°.

t	d	w '	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(= w\frac{2·1212}{2·3373}\right)$
0·1	0·94697	27·989	511·82	*225·1*	25·401
6·0	0·93958	27·170	499·44	*225·7*	24·658
10·0	0·93458	26·638	491·41	*226·3*	24·175
17·0	0·92618	25·680	476·59	*226·9*	23·306
34·0	0·90418	23·388	441·07	*228·7*	21·226

Ramsay und *Aston*; $k_B = 2·1212$.

t	$r = 0·01843$ cm $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$r = 0·01046$ cm $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10·0	443·5	*225·1*	446·0	*226·3*
46·5	371·5	*227·6*	375·5	*229·5*
78·5	309·2	*230·3*	309·1	*230·3*

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{R. u. A.}$		$\gamma_{M. u. S.}$ aus $w \frac{2·1212}{2·3373}$
10	24·08	24·22	24·18
46·5	19·50	19·71	19·68 *
78·5	15·68	15·68	15·73 * (extrapoliert über 44·5°)

Tabelle 18.

Methylacetat; $M = 74·05$; t_c beob. = 233·7°.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(= w\frac{2·1212}{2·3373}\right)$
0·1	0·95900	29·301	531·32	*233·2*	26·592
10·0	0·94652	27·801	508·54	*233·6*	25·231
34·2	0·91491	24·160	452·19	*233·7*	21·926

Ramsay und *Aston*; $k_B = 2·1212$.

t	$r = 0·01843$ cm $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$r = 0·01046$ cm $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10·0	462·8	*234·2*	459·9	*232·8*
46·2	383·9	*233·2*	387·2	*234·7*
78·3	318·2	*234·2*	319·5	*234·9*

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{R. u. A.}$		$\gamma_{M. u. S.}$ aus $w \frac{2.1212}{2.3373}$
10.0	25.22	25.06	25.23
46.2	20.32	20.49	20.29 *
78.3	16.28	16.35	15.89 * (extrapoliert über 44.1°)

Tabelle 19.

Propylacetat; $M = 102.08$; t_c beob. $= 276.2°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(= w \frac{2.1212}{2.3373}\right)$
0.1	0.91000	28.433	661.20	*289.0*	25.804
34.6	0.87229	24.148	577.63	*287.7*	21.915
60.1	0.84345	21.208	518.81	*288.1*	19.247

Ramsay und *Aston*; $k_B = 2.1212$.

t	$r = 0.01708$ cm: $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$r = 0.01046$ cm: $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10.0	580.2	*289.5*	582.0	*290.4*
46.2	503.0	*289.3*	502.2	*289.0*
78.2	431.0	*287.4*	432.3	*288.0*

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{R. u. A.}$		$\gamma_{M. u. S.}$ aus $w \frac{2.1212}{2.3373}$
10.0	24.80	24.88	24.72
46.2	20.86	20.84	20.77
78.2	17.35	17.33	17.27 *

Tabelle 20.

Methylbutyrat; $M = 102.08$; t_c beob. $= 281.3°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(= w \frac{2.1212}{2.3373}\right)$
10.0	0.90925	27.920	649.76	*294.0*	25.340
34.8	0.88175	24.915	591.82	*294.0*	22.610
59.9	0.85375	21.964	533.07	*294.0*	19.930

Ramsay und *Aston*; $k_B = 2.1212$.

t	$r = 0.01843$ cm: $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$r = 0.01046$ cm: $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10.0	595.0	*296.5*	591.7	*295.0*
46.2	514.5	*294.8*	511.8	*293.5*
78.2	446.9	*294.9*	444.4	*293.7*

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{R. u. A.}$		$\gamma_{M. u. S.}$ aus $w \frac{2.1212}{2.3373}$
10.0	25.63	25.50	25.34
46.2	21.50	21.39	21.40
78.2	18.15	18.05	17.98 *

Tabelle 21.

Propylformiat; $M = 88{\cdot}06$; t_c beob. 264·9°.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(= w\,\frac{2{\cdot}1212}{2{\cdot}3373}\right)$
0·1	0·92850	28·604	594·88	*260·6*	25·960
5·4	0·92251	27·941	583·60	*261·1*	25·358
10·0	0·91726	27·337	573·16	*261·2*	24·809
17·0	0·90909	26·458	558·05	*261·7*	24·012
34·8	0·88873	24·298	520·29	*263·9*	22·051
60·3	0·85837	21·419	469·39	*267·1*	19·439

Ramsay und *Aston*; $k_B = 2{\cdot}1212$.

t	$r = 0{\cdot}01843$ cm. $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$r = 0{\cdot}01046$ cm. $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
10·0	523·6	*262·8*	524·4	263·2
46·5	446·3	*262·9*	447·1	263·3
78·3	387·0	*266·8*	385·2	265·9

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{R.\,u.\,A.}$		$\gamma_{M.\,u.\,S.}$ aus $w\,\frac{2{\cdot}1212}{2{\cdot}3373}$
10	25·02	25·06	24·81
46·5	20·67	20·71	20·83
78·3	17·52	17·44	17·61*

Tabelle 22.

Methylformiat; $M = 60{\cdot}03$; t_c beob. = 214°.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(= w\,\frac{2{\cdot}1012}{2{\cdot}3373}\right)$
0·1	1·00300	29·893	457·39	*201·8*	26·873
6·7	0·99354	28·860	444·38	*202·8*	25·954
10·0	0·98892	28·243	436·23	*202·6*	25·390
16·4	0·97943	27·360	425·32	*204·4*	24·596
27·8	0·96320	25·614	402·64	*206·1*	23·027

Ramsay und *Shields*; $k_B = 2{\cdot}1012$.

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
20	383·9	208·7	50	322·6	*209·5*
30	363·7	209·1	60	302·5	*210·0*
40	343·2	290·3	70	282·7	*210·5*

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{R.\,u.\,S.}$	$\gamma_{M.\,u.\,S.}$ aus $w = \frac{2{\cdot}1012}{2{\cdot}3373}$
20	24·64	24·11
30	23·09	22.72*
40	21·56	21·34*
50	20·05	19·95*
60	18·58	18·57*
70	17·15	17·19* (extrapoliert über 43·2°)

Tabelle 23.

Amylformiat; $M = 116.1$; t_c beob. $= 304.6°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(w = \frac{2.1012}{2.3373}\right)$
10·0	0·8882	27·464	706·26	*318·6*	24·686
35·0	0·8682	24·693	645·73	*317·3*	22·199
60·1	0·8420	21·904	584·62	*316·2*	19·691

Homfray und *Guye*; $k_B = 2.1012$[1]).

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
43·8	569·5	*320·8*
77·8	497·8	*320·7*
109·2	432·2	*320·9*

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{H.u.G.}$	$\gamma_{M.u.S.}$ aus $w = \frac{2.1012}{2.3373}$
43·8	21·64	21·51
77·8	18·40	18·12*
109·2	15·52	15·05* (extrapoliert üb. 49·1°)

Tabelle 24.

Äthylacetat; $M = 88.06$; t_c beob. $= 250.1°$.

t	d	w	$w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	$\gamma\left(= w\frac{2.1061\,^{2)}}{2.3373}\right)$
0·1	0·92421	27·940	582·86	*255·4*	25·175
34·6	0·88277	23·375	502·77	*255·7*	21·062
60·5	0·85019	20·064	442·51	*255·8*	18·078

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c	t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	t_c
Ramsay und *Shields*; $k_B = 2.1012$.					
20	500·7	*264·3*	100	321·7	*259·1*
80	367·2	*260·8*	110	299·0	*258·3*
90	344·4	*259·9*	120	277·0	*257·9*
Guye und *Baud*; $k_B = 2.1012$.					
9·5	519·6	*262·8*	—	—	—
55·6	413·0	*258·2*	—	—	—
77·0	373·0	*260·5*	—	—	—
Renard und *Guye*; $k_B = 2.1108$.					
12·9	509·0	*260·0*	55·0	418·0	*259·0*
31·3	470·0	*260·0*	65·9	394·0	*258·6*
46·9	437·0	*259·9*	73·5	381·0	*260·0*

[1]) Benzolwert nicht angegeben, da aber die Autoren die Kapillare von Guye und Baud benutzten, die die innere Weite mit Hilfe der Benzolresultate von Ramsay und Shields kalibrierten, ist $k_B = 2.1012$ als richtig angenommen worden.

[2]) Mittel von 2·1108 und 2·1012 benutzt, um γ für den Vergleich zu ermitteln.

Oberflächenspannungen (Dynen).

t	$\gamma_{R.\,u.\,S.}$	$\gamma_{G.\,u.\,B.}$	$\gamma_{R.\,u.\,G.}$	$\gamma_{M.\,u.\,S.}$
10	24·81*	24·64	24·50	24·00
20	23·60	23·36	23·27	22·82
30	22·39	22·08	22·04	21·64
40	21·18	20·80	20·89	20·44
50	19·97	19·52	19·71	19·29
70	17·55	17·35	17·39	16·99*
80	16·32	16·32*	16·47*	15·84*

Tabelle 25.

$$t_e = \text{konst.}\left(\frac{\alpha' + \alpha''}{\alpha'\alpha''}\right)^{1)}.$$

Flüssigkeit	α'	α''	t_c	t_0 aus k_B
Pyridin	0·003534	0·002624	348·0	346·9
Methylisobutyrat	0·004295	0·003321	279·9	282·6
Äthylpropionat	0·004211	0·003231	286·7	286·8
Methylpropionat	0·004426	0·003443	270·7	265·5
Methylacetat	0·005143	0·003979	233·7	233·5
Propylacetat	0·004233	0·003244	285·5	288·3
Methylbutyrat	0·004100	0·003148	294·5	294·0
Äthylacetat	0·004665	0·003630	256·8	255·6
Äthylformiat	0·004847	0·003681	250·6	225·1—228·7
Amylformiat	0·003884	0·003070	305·7	318·6—316·2
Propylformiat	0·004171	0·003060	297·0	260·6—267·1
Methylformiat	0·005165	0·003888	234·4	201·8—206·1

Diskussion der Ergebnisse.

Gehen wir die Flüssigkeiten in der Reihenfolge durch, in der sie in den Tabellen aufgeführt sind, so finden wir beim Methylisobutyrat (14), dass der berechnete Wert t_c aus dem Tropfengewicht konstant ist, aber nach den Steighöhenresultaten einen geringen Gang abwärts aufweist, obgleich zugegeben werden muss, dass die Zahlen nach der letztern Methode kaum in sich konsequent sind, denn Renard und Guye finden eine plötzliche Änderung von 1·3° zwischen 55 und 75°, obgleich zwischen 30·5 und 55° nur eine solche von 0·2° eintritt. Mit andern Worten, es hat den Anschein, dass irgend ein Fehler in der kapillaren Steighöhe vorliegt, wenn man nach dem t_c-Wert urteilt, der sich zwischen 55 und 75° für Renard und Guye und zwischen 46·2 und 78·2° für Ramsay und Aston ergibt. Dies kann sehr wohl davon herrühren, dass die verwendeten Dichtewerte bei den hohen und

[1]) Die Werte für Benzol sind $\alpha' = 0·004203$ und $\alpha'' = 0·003201$, woraus sich die Konstante, indem $t_c = 288·5°$ gesetzt wird, zu 0·5243 berechnet.

den niedrigen Temperaturen nicht ganz zusammenstimmen. Der Vergleich der Oberflächenspannungswerte, wie sie sich nach den beiden Methoden berechnen, wo diejenigen aus den Tropfengewichten von jedem Einfluss der Dichte frei sind, zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ramsay und Aston und eine geradezu bemerkenswerte, selbst bei den extrapolierten Werten, mit denjenigen von Renard und Guye.

Beim Äthylpropionat ist die Übereinstimmung der Werte von t_c, das nach beiden Methoden konstant ist, eine ausgezeichnete. Dabei liegen die Tropfengewichtsoberflächenspannungen zwischen den Werten, die von Ramsay und Aston mit zwei Kapillaren von verschiedener Weite gefunden worden sind.

Die t_c-Werte für Methylpropionat aus dem Tropfengewicht können als konstant betrachtet werden; die nicht übermässigen Änderungen rühren wahrscheinlich von der Dichte her. Wenn hier ein Gang angenommen wird, so liegt er sicher nach der entgegengesetzten Richtung, als er sich nach der kapillaren Steighöhe ergibt. Die t_c-Werte mit der einen der Ramsay und Astonschen Röhren sind ebenfalls praktisch konstant, aber durchweg etwas geringer als der Tropfengewichtswert, während sich mit der andern bei 10° sogar ein noch höherer Wert ergibt, als letzterer, dann aber ein solcher, der konstant bleibt und zwischen demjenigen der ersten Kapillare und dem Tropfengewichtswert liegt. Der Vergleich der Oberflächenspannungswerte nach den beiden Methoden zeigt eine Übereinstimmung, die ausgezeichnet ist.

Beim Äthylformiat zeigen die t_c-Werte durchweg eine Zunahme mit der Temperatur. Die Zahlenwerte nach den beiden Methoden sind praktisch identisch, wenn die t_c mit denselben Dichtewerten aus den Oberflächenspannungswerten nach dem Tropfengewicht berechnet werden. Diese letztern liegen, mit Ausnahme des über 44·5° extrapolierten, zwischen den mit den beiden Röhren von Ramsay und Aston gefundenen Oberflächenspannungen. Wir werden auf den Gang in den t_c-Werten wieder zurückkommen.

Methylacetat ist unter den untersuchten Flüssigkeiten die einzige, die zu einem mit der beobachteten kritischen Temperatur übereinstimmenden Wert von t_c führt. Derselbe findet sich sowohl nach dem Tropfengewicht als nach der Steighöhe, denn das Mittel aus allen Werten von Ramsay und Aston ist 234° im Vergleich zu 233·5° nach dem Tropfengewicht und 233·7° nach der unmittelbaren Beobachtung. Die Oberflächenspannungen stimmen hier auch in überaus befriedigender Weise überein, einschliesslich eines der extrapolierten Werte, obgleich

dies für den andern, über 44·1° extrapolierten, nicht zutrifft. Es ist hier zu beachten, dass die Tropfengewichtsoberflächenspannung bei 78·3° mit der Konstante 2·1212 noch 233·5° ergeben würde, während der Steighöhenwert zu einem höhern Resultat führen würde.

Im Falle des Propylacetats ist die geringe Änderung in den t_c-Werten wahrscheinlich auf die benutzte Dichte zurückzuführen und sie wird nicht als einen Gang andeutend betrachtet. Das Mittel aus allen Werten von Ramsay und Aston beträgt 288·9°, während dasjenige aus den Tropfengewichten 288·3° ausmacht. Die Oberflächenspannungen aus den Tropfengewichten sind durchgängig ganz wenig niedriger als diejenigen aus den Steighöhen, aber der Unterschied ist kleiner als derjenige, der oft zwischen den Werten mit den beiden Röhren von Ramsay und Aston, welche Werte gleich sein sollten, beobachtet wird.

Beim Methylbutyrat ist das Tropfengewicht-t_c bei allen drei Temperaturen dasselbe, während bei der Steighöhenmethode eine kleine Änderung auftritt. Die Werte nach letzterer differieren, wenn sie mit den verschiedenen Röhren ermittelt werden, um 1°. Schreibt man alles dies einem variablen Fehler in den Resultaten nach der Steighöhenmethode zu, so finden wir das mittlere t_c zu 294·7° gegenüber der konstanten Zahl 294° aus dem Tropfengewicht. Die Übereinstimmung der Oberflächenspannungen ist hier, ausgenommen bei 10°, wo die Steighöhenwerte untereinander erheblich abweichen, in der Tat sehr gut.

Propylformiat zeigt eine Zunahme von t_c mit der Temperatur, sowohl nach dem Tropfengewicht wie nach der Steighöhe, und die Werte nach dem Tropfengewicht stimmen weder in bezug auf t_c, noch in bezug auf die Oberflächenspannung sehr gut mit denen aus den kapillaren Steighöhen überein. Das Verhalten dieser Flüssigkeit erwies sich insofern als auffallend, als beim Erhitzen auf 60° während einiger Stunden offenbar eine reversible Reaktion eintrat, welche das Tropfengewicht erhöht, wenn dasselbe wieder bei 10° bestimmt wird. So wird, wenn man die Flüssigkeit zwei Stunden lang erhitzt und sie dann von selbst abkühlen lässt und das Tropfengewicht bei 10° bestimmt, ein Wert von 27·434 erhalten, gegenüber 27·337 für das nicht erhitzte Präparat. Nach 16stündigem Stehen ist dieses Gewicht auf 27·430, nach 10 Tagen auf 27·366 heruntergegangen. Erhitzen auf 60° und plötzliches Abkühlen, wie bei der Destillation, führt zu einem Wert von 27·337, also zu einem solchen, der mit der nicht erhitzten Probe übereinstimmt. Da sonst nichts in dem Verhalten der Flüssigkeit einen Grund hierfür andeutete, so ist angenommen worden, dass beim Er-

höhen der Temperatur eine bestimmte Reaktion stattfindet, die langsam zurückgeht, wenn nicht die Abkühlung sehr rasch vollzogen wird, in welchem Fall die Flüssigkeit sofort in ihren ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Bei Verwendung des nach dem Erhitzen bei 10° gefundenen Werts, würde sich das Tropfengewicht-t_c auf 262·2° erhöhen, was in besserer Übereinstimmung mit einem der Ramsay und Astonschen Werte steht. Soweit aus der Abhandlung zu ersehen ist, arbeiteten Ramsay und Aston immer zuerst bei den höhern Temperaturen und erniedrigten allmählich die Temperatur, indem sie den Druck über der Siedeflüssigkeit, die zur Heizung des Bads diente, verminderten. Dies würde ihre höhern Werte bei der niedrigen Temperatur erklären, denn der Zustand, der der höhern Temperatur entspricht, würde dann bei der niedrigern fortbestehen. Bei der Tropfengewichtsbestimmung anderseits wurde das Gewicht bei der niedrigern Temperatur immer an einer Probe ermittelt, die, wenn sie erhitzt worden war, ihren ursprünglichen Zustand wieder erreicht hatte.

Methylformiat ist eine Flüssigkeit, die von Ramsay und Shields untersucht worden war und infolgedessen nicht von Ramsay und Aston studiert worden ist. Auch hier wieder wird nach beiden Methoden ein mit der Temperatur zunehmender Wert von t_c beobachtet. Die Oberflächenspannungen aus den Tropfengewichten stimmen hier bei den niedrigen Temperaturen mit denjenigen aus den Steighöhen nicht gut überein, aber mit steigender Beobachtungstemperatur wird die Übereinstimmung immer besser, obgleich sogar die Tropfengewichtswerte alle bis auf einen extrapoliert sind, bis die Übereinstimmung eine vollkommene ist. Dies dürfte auf ein ähnliches Verhalten hinweisen wie beim Propylformiat, da die niedrigen Werte der kapillaren Steighöhe durch die Beharrlichkeit der der hohen Temperatur entsprechenden Zustände beeinflusst werden, während das Tropfengewicht hierdurch nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Wenn die Möglichkeit dieser Wirkung verschwindet, führen die beiden Methoden zu identischen Ergebnissen. Hier würden die niedrigern Werte aus dem Tropfengewicht, da sie kleiner sind, als sie sein sollten, während derjenige bei 27·8° weniger beeinflusst ist, eine Kurve hervorbringen, die bei der Fortführung natürlich bei den höhern Temperaturen die Wirkung der bei den niedrigen Temperaturen wahrnehmbaren Wärmereaktion eliminieren würde.

Amylformiat ist nur von Homfray und Guye untersucht worden. Das hier verwendete Präparat ist wahrscheinlich nicht rein gewesen, und sicherlich waren die benutzten Dichten nicht befriedigend, da die

drei von Homfray und Guye angegebenen Werte keine genaue Extrapolation gestatteten. Wie man bemerken wird, sind die t_c-Werte aus der kapillaren Steighöhe sehr konstant, während diejenigen aus dem Tropfengewicht etwas abnehmen und durchwegs kleiner sind. Dies kann natürlich entweder von einem Einfluss der Dichte oder von einer Verunreinigung herrühren. Die Oberflächenspannungen differieren ebenso wie die Werte von t_c; dies scheint anzuzeigen, dass die Reinheit der zu den Tropfengewichtsbestimmungen benutzten Flüssigkeit fraglich ist. Es kann hier gefolgert werden, dass nicht durch einen Fehler der Tropfengewichtsmethode die Resultate aus den Steighöhen wahrscheinlich die richtigern sind.

Für Äthylacetat findet sich ein konstantes t_c sowohl aus dem Tropfengewicht, wie aus den Steighöhen, wie die letztern von Guye und Baud und von Renard und Guye ermittelt worden sind, obgleich die Werte beträchtlich differieren. Ramsay und Shields finden einen Gang nach unten. Der Unterschied zwischen den drei Werten der Oberflächenspannung aus der Steighöhe zeigt sich am besten, wenn alle auf die gleiche Temperatur berechnet werden. Man wird hier sehen, dass besonders bei den niedrigen Temperaturen die Ergebnisse der drei Beobachter der kapillaren Steighöhe differieren; dabei sind Unterschiede von 1 % und mehr häufig. Es ist bedauerlich, dass diese Flüssigkeit nicht von Ramsay und Aston in ihren beiden Röhren untersucht worden ist. Wie die Verhältnisse liegen, besteht kein offensichtlicher Grund, weshalb Tropfengewicht und kapillare Steighöhe so stark abweichen sollten, wie sie es tun, namentlich im Hinblick auf die übrigen ausgezeichneten Übereinstimmungen. Eins ergibt sich mit Sicherheit aus der Konstanz des t_c sowohl aus dem Tropfengewicht wie aus der Steighöhe, nämlich, dass Äthylacetat hinsichtlich des Molekulargewichts als normal zu betrachten ist, d. h. es ist nicht associiert.

Man wird aus dem Obigen ersehen, dass nach der neuen Definition des normalen Molekulargewichts die folgenden Flüssigkeiten als normal und nicht associiert zu betrachten sind: Methylisobutyrat, Äthylpropionat, Methylpropionat, Methylacetat, Propylacetat, Methylbutyrat, Amylformiat (nach Steighöhenwerten von t_c) und Äthylacetat. Äthylformiat, Methylformiat und Propylformiat erfüllen diese Definition nicht und sind infolgedessen nicht als normal anzusehen, aber ihr Verhalten mag in allen Fällen von einer solchen reversiblen Reaktion herrühren, wie sie oben im Falle des Propylformiats beim Erhitzen angedeutet ist.

Eine Probe von Amylformiat wurde in Gegenwart von Quecksilber

in einer geschlossenen Röhre vier Stunden lang auf 230° erhitzt, d. h. ungefähr den gleichen Bedingungen unterworfen, die bei der Beobachtung der kritischen Temperatur herrschen. Beim Öffnen des Rohrs war ein beträchtlicher Druck zu bemerken, während die Flüssigkeit, die eine etwas veränderte Farbe aufwies, bei 10° ein Tropfengewicht von 27·309 zeigte, gegenüber dem vor dem Erhitzen beobachteten Wert 27·464. Dies ist natürlich nicht als das Gegenteil des Verhaltens von Propylformiat, wenn es auf 60° erhitzt wird, zu betrachten, denn hier findet immer eine wirkliche Zersetzung statt. Wenn diese Zersetzung bei der Bestimmung der kritischen Temperatur immer eintritt, so würde dies den Unterschied zwischen den beobachteten 304° und der oben gefundenen fiktiven kritischen Temperatur, t_c nämlich 321°, erklären.

Tabelle 25 gibt die Ergebnisse für t_c, berechnet mit Hilfe der Waldenschen Beziehung: $t_c = \text{konst.} \frac{\alpha' + \alpha''}{\alpha' \alpha''}$, wo die Werte von α' und α'' aus den Gleichungen $w_t = w_0(1 - \alpha' t)$ und $v_t = \frac{w_t}{d_t} = v_0(1 - \alpha'' t)$ ermittelt werden. Man wird bemerken, dass die Übereinstimmung hier so gut ist als zu erwarten stand (wenn man die Multiplikation des Fehlers bei der Auffindung von α' und α'' bedenkt), d. h. in allen Fällen, in denen das aus k_B gefundene t_c konstant ist.

Schluss.

Die Resultate dieser Untersuchung können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Es ist mit Hilfe der neuen Definition des normalen Molekulargewichts im flüssigen Zustand gezeigt worden, d. h. durch Auffindung desselben berechneten Werts von t_c aus der Gleichung $w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_B(t_c - t - 6)$, wobei in allen Fällen der Wert von k_B, der sich für Benzol ergibt, wenn $t = 288{\cdot}5°$ gesetzt wird, benutzt worden ist, dass Methylacetat, Äthylacetat, Propylacetat, Methylbutyrat, Methylisobutyrat, Methylpropionat, Äthylpropionat und Amylformiat hinsichtlich des Molekulargewichts normal, d. h. nichtassociiert sind.

2. Es ist gefunden worden, dass nur im Falle des Methylacetats das berechnete t_c mit der beobachteten kritischen Temperatur übereinstimmt; die fiktiven kritischen Temperaturen t_c sind in allen andern die höhern, ausgenommen bei Äthyl-, Methyl- und Propylformiat, bei denen sie sich den beobachteten Werten mit steigender Temperatur nähern.

3. Methyl-, Äthyl- und Propylformiat zeigen mit der Temperatur variierende Werte von $t_c^!$. In einem dieser Fälle (es gilt wahrschein-

lich für alle) ist gezeigt worden, dass durch die erhöhte Temperatur eine reversible Reaktion, die durch rasches Abkühlen umgekehrt werden kann, die aber bei langsamem Abkühlen nicht zurückgeht, hervorgerufen wird, und die bei den höhern Temperaturen ein höheres Tropfengewicht auftreten lässt (und auch ein höheres t_c), als es die nicht erhitzte Probe zeigt. Erst nach einigen Tagen zeigt dieses erhitzt gewesene Präparat wieder seinen ursprünglichen, dem nicht erhitzten Präparat zukommenden Wert. Diese Reaktion ist es wahrscheinlich, die den Tropfen schwerer werden lässt, als er bei der höhern Temperatur sein sollte, und die bewirkt, dass er zu einem Wert von t_c führt, der bei 60° im Maximum um 6° höher ist als bei 0°. Wir können dann weder sagen, dass diese drei Formiate associiert, noch dass sie normal seien, sondern nur, dass erhöhte Temperatur das Eintreten einer Reaktion von unbekannter Natur bewirkt.

4. Oberflächenspannungen in Dynen pro Zentimeter, berechnet aus dem Tropfengewicht durch Multiplikation mit dem Verhältnis der Benzolkonstante für die kapillare Steighöhe zu derjenigen für das Tropfengewicht, zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Werten von Ramsay und Aston. Die Übereinstimmung von Methylformiat mit den Zahlen von Ramsay und Shields ist nicht so gut, ebenso diejenige von Amylformiat mit den Ergebnissen von Homfray und Guye (obgleich dies wahrscheinlich von der Unreinheit des für die Tropfengewichtsbestimmungen benutzten Präparats herrührt). Die Werte von Äthylacetat anderseits weichen von denjenigen der Beobachter nach der Steighöhenmethode beträchtlich ab, obzwar letztere Werte untereinander nicht gut übereinstimmen.

5. Die Werte von t_c, berechnet aus der modifizierten Waldenschen Beziehung, stimmen so gut mit denjenigen aus der k_B-Formel überein, als man erwarten kann, ausgenommen für Äthyl-, Methyl- und Propylformiat, wo, da die k_B-Werte variabel sind, keine Übereinstimmung zu erwarten ist.

Laboratory of Physical Chemistry.

Die umkehrbare Lichtreaktion des Schwefels.
(Nachtrag.)

Von

Albert Wigand.

(Eingegangen am 30. 8. 11.)

In einer gleichbenannten Arbeit[1]) habe ich kürzlich bei der Behandlung der Energieverhältnisse der umkehrbaren Lichtreaktion $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ in Lösungen stillschweigend die Wärmetönung der Bildung von heterogenem S_μ mit der Änderung der freien Energie durch das Licht gleichgesetzt, indem ich sie als „Umwandlungsarbeit" bezeichnete. Streng genommen und für eine exakte Berechnung der Lichtausnutzung ist dies natürlich nicht zulässig. Solange man jedoch über die Lage des Dunkelgleichgewichts, das bei den angewendeten gewöhnlichen Temperaturen fast vollständig zugunsten von S_λ verschoben ist, nichts Genaues weiss und auch die Wärmetönung und ihre Temperaturabhängigkeit nur angenähert kennt, lassen sich Affinitätsberechnungen nicht ausführen. Es wird daher wohl gegen diese provisorische Anwendung des Berthelotschen Prinzips oder des Nernstschen Wärmetheorems nichts einzuwenden sein. Sobald bei höherer Temperatur für den homogenen flüssigen Schwefel über die Gleichgewichtsverschiebungen durch Temperaturänderung und Belichtung quantitatives Beobachtungsmaterial vorliegt, kann man die Berechnung der freien Energie leicht durchführen; es soll dann später darauf eingegangen werden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 423 (1911).

Halle a. S., Physikalisches Institut,
am 11. September 1911.

Zur Kenntnis der substantiven Färbeerscheinungen.

Von

W. G. Schaposchnikoff.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 11.)

Erscheinungen, welche das Wesen des direkten oder sogenannten substantiven Färbens bilden, wurden schon vielmals von verschiedenen Beobachtern berührt. In der Tat muss man dieses Färben für ein Urbild des wahren echten Färbens halten: erstens zieht die in das Färbebad eingetauchte Faser den Farbstoff direkt aus dessen wässeriger Lösung aus, und zweitens wird dabei die Fasersubstanz homogen durchgefärbt, wie dies unter dem Mikroskop, in Querschnitten, deutlich hervortritt. Also nimmt hier der Färbeprozess seine einfachste Form an; daher können sich die Bedingungen des Färbens im Laboratorium in diesem Falle dem Umfange des technischen Prozesses nähern; aber die wissenschaftliche Untersuchung der substantiven Färbeerscheinung im Kleinen erweist sich als eine der schwierigsten. Schwierigkeiten entspringen aus dem Mangel an genauen Methoden für deren Untersuchung und aus deren unbestimmter und wenig untersuchter chemischer Natur.

In den weitern Zeilen ist ein Versuch, die angezeigte Lücke zu füllen, auseinandergesetzt, und sind Ergebnisse mitgeteilt, welche während eines ziemlich langen Zeitraumes[1]) in meinem Laboratorium gewonnen worden sind.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, die Erscheinungen des substantiven Färbens wissenschaftlich zu studieren, von folgenden Grundsätzen ausgehend:

1. Das Färben wird unter Bedingungen ausgeführt, welche mit denen der technischen Verfahren identisch sind, bzw. ihnen möglichst nahe liegen; d. h. wir untersuchen in erster Linie technisch wertvolle echte Färbungen von Gespinstfasern.

2. Das zu färbende Fasermaterial wird der vollständigen Reinigung

[1]) Vgl. meine Mitteilung über diesen Gegenstand in der Zeitschr. f. Farben-Industrie, 8, 187 (1909).

unterworfen, ohne physikalische und chemische Natureigenschaften ihrer Grundsubstanz zu ändern.

3. Die Farbstoffe werden ebenfalls nur in chemisch reinem Zustande verwendet.

4. Die Bestimmung des auf der Faser fixierten Farbstoffs wird nach genauen quantitativen Methoden ausgeführt, nicht aber aus der Differenz, wie dies bis jetzt bei verschiedenen Autoren stattgefunden hat. Wir bestimmen im Bade den Farbstoffgehalt nur in den Fällen, wo wir wünschen, den nicht fixierten Restteil unmittelbar zu kennen.

In der Technik wird das substantive Färben immer in den kochenden oder dem Siedepunkte nahe stehenden wässerigen Lösungen, welche, ausser Farbstoff, noch ein oder mehrere Mineralsalze enthalten, ausgeführt. In der Absicht, eine systematische Untersuchung des substantiven Färbens durchzuführen, hielt ich für nicht zweckmässig, vom Anfang an die Aufgabe in ihrer komplizierten technischen Gestalt zu stellen, und zog vor, meine Untersuchung in etwas vereinfachter und abgeänderter Form zu beginnen.

Vorerst habe ich beschlossen, aus dem Färbebade Mineralsalze zu beseitigen und meine Fasern in reinen wässerigen Lösungen von reinen Farbstoffen zu färben. Dies ist eine wichtige Abweichung von dem technischen Verfahren, weil Mineralsalze nicht nur das Anfärben beschleunigen, sondern auch den Übergang des Farbstoffs aus dem Bade auf die Fasern sehr befördern. Andererseits, in Abwesenheit von Mineralsalzen, haben wir das substantive Färben in seiner reinsten und einfachsten Form — einer Zusammenwirkung der reinen Faser mit dem reinen Farbstoff in reinem Wasser.

Weiter wird das technische substantive Färben in verhältnismässig konzentrierten Bädern ausgeführt, welche nur 20- bis 25-mal mehr Wasser als Gewicht des zu färbenden Materials enthalten. Ein so niedriges Verhältnis wird in der Färbereipraxis nur in Färbemaschinen erreicht, welche speziell zu diesen Zwecken konstruiert werden; jedenfalls wird dabei vorausgesetzt, dass das zu färbende Material in das Färbebad nicht auf einmal eingetaucht wird, sondern nur teilweise; dabei wird der eingetauchte Teil bewegt. Auf diese Weise verweilen die Färbeflüssigkeit und das zu färbende Material in ununterbrochener relativer Bewegung.

Im Laboratorium ist es nicht möglich, alle diese Bedingungen und Verhältnisse im Kleinen zu verwirklichen; für unsere Zwecke jedoch ist es ja kaum notwendig oder gar wünschenswert. Ein volles Eintauchen des zu färbenden Materials in die Färbeflüssigkeit und das

fortwährende Umrühren sind aber nur erreichbar in einem hinreichenden Volumen des Färbebades. Anfangs wandten wir Bäder an, welche die 100-fache Menge Wasser vom Gewicht der Fasern enthielten; später, nachdem entsprechende Formen der Färbekolben und Rührer ausgearbeitet worden waren, erschien es möglich, sich auf 75-faches Gewicht Wasser zu beschränken; in der letztern Zeit fingen wir an, noch konzentriertere Färbebäder anzuwenden, indem wir den Wassermodul des Färbebades K_W bis auf 50 herabdrückten; aller Wahrscheinlichkeit nach haben wir darin für unsere Bedingungen die minimale Grenze erreicht.

Fasermaterialien werden uns in ihrem rohen Zustande von Spinnereien geliefert, aber mechanisch sind dieselben schon durch Kämmen vollständig gereinigt (ausser Seide und Glanzstoff). Deren weitere und chemisch vollständige Reinigung erreichen wir durch successive Bearbeitung mit neutralen Lösungsmiteln, indem wir alle stärker wirkenden Reagenzien streng vermeiden.

So ziehen wir die ägyptische Baumwolle, welche uns als Kammzug zukommt, successiv und vollständig mit kochendem Wasser, Weingeist und Äther aus. Der wollene Kammzug und die natürliche Seide werden nur mit Weingeist extrahiert. Der erreichte Reinheitsgrad wurde durch Analyse der gereinigten Faser kontrolliert.

Für unsere Baumwolle und Glanzstoff, deren Färben unten beschrieben wird, wurden folgende Zahlen gefunden:

I. Gereinigte Baumwolle.

a) Zellulose, nach der Methode von Cross und Bevan mit Chlorgas bestimmt 99·65% (Riaboff)

b) Asche 0·13—0·14% (Bohojavlenski)

c) Kohlenstoff 44·28; 44·52 (Derselbe)
Wasserstoff 6·03; 6·04

II. Mercerisierte Baumwolle.

Kohlenstoff 44·28; 44·25; 44·64 (Minajeff)
Wasserstoff 6·24; 6·17; 6·33

III. Glanzstoff.

a) Zellulose, nach derselben Methode, 98·61% (Riaboff)

b) Kohlenstoff 44·69; 44·32; 44·59 (Minajeff)
Wasserstoff 6·06; 6·05; 6·23

Fasermengen P, welche unten, in den Tabellen, in g angegeben sind, beziehen sich in allen Fällen auf trockenes Material. Anfangs (Tabellen 1—3) hatten wir nur einen gewöhnlichen Konditionierapparat

zur Verfügung. Eine grössere Menge von Fasern wurde in demselben getrocknet, abgewogen und dann in unserem Wagezimmer frei liegen gelassen, bis das Gewicht konstant wurde. Auf diese Weise berechnete man die neu aufgenommene Feuchtigkeit und wog die korrigierten Fasermengen ab.

Später wurde von mir ein spezieller Präzisionskonditionierapparat für kleine Mengen von Fasern konstruiert; derselbe wird im hiesigen Laboratorium viel benutzt und arbeitet völlig befriedigend. Jetzt werden immer Fasermaterialien, welche zu analysieren, bzw. zu färben sind, in meinem Apparat getrocknet und dann in absolut trocknem Zustand abgewogen[1]) (S. Tabellen 4 und 5).

Für einzelne Färbungen werden von 2·5 bis 4 g Fasern genommen; dieses Gewicht P ist gewissermassen vom Inhalt der Silberschale abhängig, in welcher später das Alkalischmelzen der gefärbten Fasern ausgeführt wird.

Substantive Baumwollfarbstoffe wurden mir von den Anilinfarbenfabriken, welchen ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussage, geliefert. In den Kreis meiner Untersuchungen wurden eingeführt: Baumwollorange *G*, Oxaminreinblau *XX* und Pyraminorange *RX* und 3 *GX* der Badischen Anilin- und Sodafabrik; Oxydianilgelb *O*, Dianilgranat *B* und Dianilschwarz *ES* der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning; Benzoblau 2*B* und 3*B*, Benzoreinblau 4*B*, Kongorot und Diazoschwarz *BHN* der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer; Diaminblau 2 *B* und 3 *B*, Diaminreinblau und Diaminbrillantblau *G* von L. Cassella und Co.

Die Auswahl der Farbstoffe wurde durch Erwägungen geleitet, dass erstens nur technisch wertvolle Farbstoffe anzuwenden seien, und dass zweitens dieselben in ihrer Zusammensetzung möglichst viel Schwefel (oder Stickstoff, Halogen) enthalten. Diese letztere Bedingung lässt die von der Faser fixierte Farbstoffmenge gravimetrisch bestimmen.

Die genannten Farbstoffe, welche bis jetzt in chemisch reinem Zustande unbekannt waren, wurden durch Dialyse bis zum chemisch individuellen Zustande gereinigt[2]). Der Gang der Dialyse wird zuerst durch qualitative Proben, zuletzt durch Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert; die chemische Reinheit der Farbstoffe wurde durch Elementaranalyse bestätigt. Aus sehr vielen Analysen, welche in meinem hiesigen

[1]) Mein Apparat zum Präzisionskonditionieren, sowie auch Reinigungs- und Analysenmethoden werden in abgesonderten Mitteilungen ausführlich beschrieben.

[2]) Proben von chemisch reinen Baumwollfarbstoffen wurden seinerzeit den betreffenden Firmen von mir hergerichtet.

Laboratorium ausgeführt worden sind, seien nur mehrere Schwefelbestimmungen, als im nachfolgenden die wichtigsten, hier zitiert.

I. Baumwollorange *G*.

Ber.	20·62	Gef.	19·55	(Danilewski)
			19·64	„

II. Benzoreinblau *4B*.

Ber.	12·92	Gef.	12·85	(Bohojavlenski)

III. Diaminreinblau.

Ber.	12·92	Gef.	12·75	(Dazkovski)
			13·07	„
			12·97	(Russak)

IV. Dianilgranat.

Ber.	11·79	Gef.	12·18	(Rudakoff)
			11·92	„

V. Oxaminreinblau *XX*.

Ber.	12·92	Gef.	13·22	(Lochaniko)
			13·27	„

Der Farbstoff wurde in das Färbebad in verschiedenen Mengen eingeführt; dieselben bieten folgende Reihe im Verhältniss zum Gewicht P des zu färbenden Materials:

$^1/_2\%$, $^3/_4\%$, 1%, $1^1/_2\%$, 2%, 3%, 4%, 5%, $7^1/_2\%$, 10%.

Hier habe ich die Rahmen, in welchen technische Färbungen ausgeführt werden, ausgedehnt. Am häufigsten bieten 2% die obere Grenze für allmögliche kleinere Bruchzahlen, inkl. die schwächsten Konzentrationen, welche in Zehntel- und Hundertstelprozenten gemessen werden. Im Grossbetriebe begegnet man selten für unsere Farbstoffe Verhältnissen zwischen 2 und 5%; oben 5%, kaum jemals. Aber in Färbebädern, welche keine Mineralsalze enthalten, findet das Anfärben weit schwächer statt, als unter den technischen Bedingungen. Demgemäss habe ich die Farbstoffmenge bis $0{\cdot}1\ P$ erhöht, um die Natur der Erscheinung zwischen den Grenzen, welche jedenfalls das ganze Gebiet des technischen Färbens umfassen, aufklären zu können.

Dem oben Gesagten gemäss drückt sich das Gewicht p des Farbstoffs im allgemeinen durch:

$$p = 10kP$$

aus, wo P in g, p in mg und k in Zahlen von $0{\cdot}5$ bis 10, der obigen Reihe der Prozentigkeit entsprechend, gegeben wird. In unsern Umständen zeigt die Grösse $10k$-Farbstoffmenge, welche man ins Färbebad auf jedes Gramm Fasern einführt, in andern Worten, die maximale

Menge, welche Fasern aus dem angegebenen Färbebade aufnehmen können; daher kann man $10k$ als maximale Farbekonzentration auf der Faser oder Grenzfärbung bezeichnen.

Stammlösung des Farbstoffs wurde aus den abgewogenen Mengen Farbstoff und Wasser vorbereitet; wenn ein jedes Gramm dieser Lösung T mg reinen trocknen Farbstoff enthält, so wurde zum Färben eine $\frac{10kP}{T}$ entsprechende Menge abgewogen.

Zu der abgewogenen Menge von Farbstofflösung wurde Wasser zugesetzt, bis das Gesamtgewicht des Färbebads:

$$v = K_w P \text{ g}$$

erreicht war, oder im allgemeinen:

$$P\left(K_w - \frac{10k}{T}\right) \text{ g Wasser.}$$

Dasselbe wird direkt in den Kolben hinzugesetzt. Dann wird die anfängliche Konzentration der Färbeflüssigkeit durch:

$$\frac{10k}{K_w}$$

ausgedrückt.

Die Grössen P, k und K_w können als drei Hauptzahlencharakteristiken (Grundfaktoren) jedes substantiven Färbens betrachtet werden, abgesehen von der Natur der Faser- und Farbstoffe, weil von denselben sowohl der Erscheinungsverlauf, als auch dessen Endresultat bestimmt wird.

Das Färben wurde in Kolben aus Jenaer Glas, die den Kjeldahlschen ähnlich sind, von 500—600 ccm Inhalt ausgeführt. Die Kolben wurden mit Kugelrückflusskühlern versehen. Durch den letztern hindurch geht ein Rührer aus einer Glasröhre von geeigneter Form. Der Rührer wird von einer Transmission, mit welcher Laboratoriumstische versehen sind, in Bewegung gebracht.

Den technischen Bedingungen entsprechend, wurden unsere Färbungen bis jetzt immer in kochenden Lösungen ausgeführt. Jedes Färben dauerte beim Kochen zwei Stunden. Hier begegnet man wiederum einer Abweichung von der technischen Praxis; dort wird das Färben in einer, höchstens $1^1/_2$ Stunde beendigt. Wir bezweckten, jedenfalls den Eintritt des anhaltenden Gleichgewichts, d. h. die Vollendung des eigentlichen Echtfärbeprozesses zu sichern. Dafür reicht das zweistündige Kochen vollständig aus.

Das Gesamtgewicht des Färbebads bleibt während eines Versuchs ziemlich konstant. Kontrollversuche ergaben, dass Differenzen nach

und vor dem Färben kaum 1 g erreichen. Daher vernachlässigen wir diesen geringen Unterschied, als Verlust der Lösung, um desto mehr, als ein Teil Flüssigkeit an Rührer und Kühler gewiss immer anhaftet.

Für jedes k werden mindestens je zwei Färbungen parallel und gleichzeitig ausgeführt.

Nach dem Färben werden die gefärbten Fasern aus dem warmen Bade herausgenommen und ausgeschleudert. Unsere Zentrifuge lässt in Fasern nicht mehr als 20 % Wasser, bzw. Lösung vom Gewicht der erstern. Nachher werden die Fasern mit je einem halben Liter kalten, destillierten Wassers gewaschen und neu ausgeschleudert. Das Waschen wird (2- bis 6 mal) wiederholt, bis das Waschwasser farblos wird.

Die in den schwächern Lösungen gefärbten Proben fordern kleineres Waschen als die in starken Lösungen oder in den Mineralsalze enthaltenden Bädern gefärbten. Demgemäss waren sowohl Dauer des Waschens als auch Gesamtmenge von Waschwasser unter verschiedenen Bedingungen des Färbens auch verschieden; nur wurde für alle Färbungen Echtheit gegen Waschen mit kaltem Wasser erreicht. Also waren alle unsere Färbungen durchaus waschecht.

Die gefärbten und gewaschenen Fasern werden an der Luft getrocknet und dann für die Analyse aufbewahrt.

Wir bestimmen in denselben den Schwefelgehalt, welcher in Zellulosefasern und Seide nur aus dem Farbstoff stammen kann. Behufs dessen habe ich Farbstoffe gewählt, die in ihrer Zusammensetzung wenigstens drei oder vier Sulfoxyle enthalten. Nach der vollständigen Zersetzung in Alkalischmelze bilden Sulfoxyle Schwefelsäure, welch letztere nach der üblichen Methode als Baryumsulfat bestimmt wird. Dabei bekommt man eine Menge Baryumsulfat, welche so gross oder noch grösser ist als die des Farbstoffs. Z. B. werden Gewichtsverhältnisse zwischen Baryumsulfat und folgenden Farbstoffen so berechnet:

für Diaminreinblau ($4 BaSO_4$) = 0·94;
„ Diaminblau $3 B$ ($4 BaSO_4$) = 0·97;
„ Diaminblau $2 B$ ($4 BaSO_4$) = 1·00;
„ Dianilgranat ($3 BaSO_4$) = 1·164;
„ Benzoblau BX ($6 BaSO_4$) = 1·35;
„ Baumwollorange G ($6 BaSO_4$) = 1·398 usw.

Zu Grunde unseres Verfahrens zur Analyse der substantiv gefärbten Fasern liegt eine alte Methode der Schwefelbestimmung von Liebig in zusammengesetzten organischen Verbindungen[1]). Statt aber Ätzkali

[1]) Lieb. Ann. 58, 302 (1846).

und Kalisalpeter, wie Liebig, wenden wir jetzt ausschliesslich Ätznatron und salpetersaures Natrium an; durch besondere Beleganalysen wurde festgestellt, dass die Genauigkeit der gravimetrischen $BaSO_4$-Bestimmung in Anwesenheit von Chlornatrium, sogar in bedeutenden Mengen, durchaus nicht beeinträchtigt wird. Das Gegenteil haben wir, und in hohem Grade, für Kaliumsalze und Salpetersäure geäussert.

Zum Schmelzen der oben erwähnten Mengen gefärbten Fasern wurden für jede Analyse 30—40 g trocknes chemisch reines Ätznatron und 12 g reines salpetersaures Natrium, frisch umkristallisiert und gepulvert, genommen. In eine Silberschale wird die ganze Natronmenge, eine Hälfte Salpeter und 25 ccm Wasser eingelegt und dann wieder erwärmt. Als dieses Gemisch in eine homogene Lösung verwandelt war, tauchte man darein gefärbte Fasern ein; die letztern absorbieren sofort sämtliche Flüssigkeit. Anfangs werden die Fasern farblos; bald darauf beginnt das allmähliche Schmelzen der Fasern.

In diesem Stadium soll die Operation besonders aufmerksam und sorgfältig ausgeführt werden. Man rührt die Masse fortwährend mit einem silbernen Spatel um; nach dem Ablauf von 40—50 Minuten verlieren die Fasern vollständig ihre Struktur, es bildet sich eine schmutzigolive Masse. Bald wird dieselbe nach und nach blass und schäumt stark auf: es entweicht reichlich Ammoniak. Dann wird allmählich das dritte Viertel Salpeter zugesetzt. Nach noch 30 Minuten beginnt die Schmelze oberflächlich fest zu werden, indem eine Cremefarbe auftritt. An stärkerer Flamme wird die Schmelze aufs neue verflüssigt und schäumt auf. Nachdem das Aufschäumen aufgehört hat, und die Schmelze hell geworden ist, legt man den letzten Teil Salpeter ein. Die Schmelze wird nun klar und hell und zeigt grünliche Nuance. In diesem Zustande heizt man an voller Bunsenflamme noch während drei Stunden, um die vollständige Zersetzung organischer Substanzen sicher zu erreichen.

Nach dem Erkalten der Schmelze löst man dieselbe in heissem Wasser. Falls das Schmelzen ganz richtig geführt und beendigt wurde, erhält man eine klare alkalische Lösung. Diese wird mit reiner konzentrierter Salzsäure angesäuert. Jetzt ist es durchaus nötig, sämtliche Stickstoffoxyde aus der Lösung völlig auszutreiben; deren Anwesenheit beeinträchtigt am meisten die genaue Bestimmung von Schwefelsäure. Die saure Lösung wird in einen Rundkolben mit langem Halse übertragen, welcher über dem Netze schräg gestellt und bis zum Trocknen abgedampft wird.

Das trockne Salzgemisch wird wieder mit Salzsäure versetzt und

nochmals im Kolben trocken abgedampft. Diese Operation wiederholt man, wenn nötig, mit kleinern Mengen Salzsäure. Zuletzt überträgt man den trocknen Niederschlag in eine Porzellanschale, spült den Kolben mit wenig Wasser aus und erwärmt noch auf dem Wasserbade, um alle Stickstoffoxyde möglichst vollständig (bis zu Spuren) zu entfernen. Dann löst man in 300—400 ccm Wasser. Bisweilen erscheint in dieser Lösung eine ganz leichte, flockige Trübheit; man filtriert dieselbe ab und wäscht aus.

Die klare, heisse, mit Salzsäure angesäuerte Lösung versetzt man jetzt mit 30—50 ccm heisser 10 %iger Chlorbaryumlösung. Den entstandenen Niederschlag lässt man gut absitzen. Weitere Manipulationen werden auf bekannte Weise ausgeführt.

So werden $BaSO_4$-Mengen gefunden, welche unten in den Tabellen in mg angegeben sind. Mit dem betreffenden, für jeden Farbstoff experimentell gefundenen Koeffizienten multipliziert, ergeben dieselben die von der Faser fixierten Farbstoffmengen x. Der Quotient:

$$C_f = \frac{x}{P}$$

bezeichnet dann die erhaltene Konzentration des Farbstoffs auf der Faser. Diese Grösse nenne ich effektive Färbung.

Aus der Differenz $p - x$ berechne ich dann die im Färbebade gebliebene Farbstoffmenge. Der Quotient:

$$C_b = \frac{p - x}{K_w P}$$

bedeutet Endkonzentration des Bads an Farbstoff.

Die oben angeführten Schwefelbestimmungen in Farbstoffen wurden auch nach der beschriebenen Methode, nur mit kleinern Gewichten, ausgeführt.

Färbungen, für welche k und infolgedessen auch x gering ist, wurden je zwei zusammengeschmolzen; in den Tabellen ist dies besonders angemerkt.

Im weitern begrenze ich mich mit der Mitteilung unserer Ergebnisse, soweit als dieselben ausreichen, um den Beweis zu bringen, dass das substantive Färben in seiner reinen, von uns ausgearbeiteten Form nicht etwas anderes darstellt als eine typische Erscheinung, welche mathematisch durch eine von zwei Gleichungen ausgedrückt werden kann.

Die erste Gleichung ist die des Exponentialausdrucks für Adsorption:

$$C_f = \beta C_b^{\frac{1}{\alpha}}, \tag{1}$$

oder logarithmiert:

$$\lg C_f = \lg \beta + \frac{1}{\alpha} \lg C_b, \tag{2}$$

wo, wie oben gesagt, C_f die Endkonzentration des Farbstoffs auf der Faser, und C_b die Endkonzentration des Farbstoffs im Bade sind. Diese beiden Endkonzentrationen wurden in mg Farbstoff pro 1 g Faser, bzw. Wasser ausgedrückt; α und β sind Konstanten.

Die zweite Gleichung ist die der Kurve der zweiten Ordnung; sie verbindet die Endkonzentration C_f und die Grenzfärbung $10k$ in der Weise:

$$C_f^2 + A\,C_f - A.10k = 0, \tag{3}$$

wo A eine Konstante ist.

Die beiden Gleichungen (1) und (3) sind wechselseitig in dem Sinne abhängig, dass die Konstanten A, α und β sich untereinander verbunden erweisen. Ich habe jedoch die Grössen α und β einerseits, und die Grösse A anderseits, unmittelbar nach den Experimentalergebnissen unabhängig berechnet.

Um die Werte von α und β zu finden, benutzte ich, ähnlich wie Freundlich[1]), die logarithmische Gleichung (2). Dabei wurde der $\frac{1}{\alpha}$-Wert als Tangens des Mittelwerts φ der Winkel, welche Verbindungslinien zwischen je zwei benachbarten Punkten mit der $\lg C_b$-Achse bilden, berechnet. Der β-Wert wird dann als ein Mittelwert aus den zehn logarithmischen Gleichungen gefunden.

Die Konstante A wird als Mittelwert der aus zehn Gleichungen (3) mit bekannten C_f und k gefundenen berechnet.

In den Tabellen sind zwei Kolumnen von berechneten C_f angeführt; die Spalte I entspricht der Gleichung (2); die Spalte II enthält die nach der Gleichung (3) berechneten Zahlen.

Zu den obigen Gleichungen muss man noch die der Konzentrationen gesellen:

$$10k = C_f + K_w\,C_b. \tag{4}$$

Dieselbe lautet: Grenzfärbung ist gleich der Summe der effektiven Färbung und der Badkonzentration mit Wassermodul multipliziert.

Aus umfangreichem Tatsachenmaterial, welches im hiesigen Laboratorium bis jetzt angesammelt worden ist[2]), wollen wir in nachfolgenden Tabellen über fünf einzelne Beispiele im Detail berichten.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 391 (1901).

[2]) Dasselbe wird von mir in einem besondern Werke ausführlich veröffentlicht werden.

Die Kurven, welche die Tabellen begleiten, entsprechen den gefundenen und den nach der Gleichung (3) berechneten Werten (punktierte Linie) von C_f; Farbstoffmodul k ist als Abszisse, effektive Färbung C_f als Ordinate aufgetragen. Die durch den Nullpunkt gehende Gerade kennzeichnet den Mittelwert φ des Winkels, dessen Tangente dem Exponenten $\frac{1}{\alpha}$ in der Gleichung (1) gleich ist.

Beispiel 1.

Färben von reiner Baumwolle mit Baumwollorange *G*.

(Gemeinschaftlich mit Herrn Stud. Danilevski.)

Farbstoff: Baryumsulfat = 0·7 (gef.).

Für alle Färbungen wurden genau je 3 g reine Baumwolle (3·092 g lufttrocken) vorrätig abgewogen; $P = 3$.

Für $k = 0·5$, 0·75, 1, 3 wurden je zwei Färbeproben zusammen geschmolzen.

Das Färbebad enthielt immer 300 g Wasser; $K_w = 100$.

Konstanten:

$$\varphi = 26^0\,18'\,18''$$
$$\alpha = 2·0228$$
$$\beta = 7·5836$$
$$A = 0·58903.$$

Gleichungen:

$$\lg C_f = 0·87987 + 0·49435 \lg C_b \qquad (2)$$
$$C_f^2 + 0·58903\, C_f - 5·8903\, k = 0 \qquad (3)$$

Tabelle 1.

k	P g	p mg	$BaSO_4$ mg	x mg	$p-x$ mg	$\lg C_f$	$\lg C_b$	C_f gef.	C_f berechnet I	C_f berechnet II
0·5	3 3	15 15	11·4	8·0	22·0	0·12494	$\bar{2}$·56427	1·33	1·48	1·66
0·75	3 3	22·5 22·5	16·9	11·8	33·2	0·29373	$\bar{2}$·74299	1·97	1·81	2·00
1	3 3	30 30	19·2	13·4	46·6	0·34895	$\bar{2}$·89023	2·23	2·14	2·31
1½	3	45	12·0	8·4	36·6	0·44716	$\bar{1}$·08636	2·80	2·68	2·82
2	3	60	13·9	9·7	50·3	0·50965	$\bar{1}$·22445	3·23	3·14	3·26
3	3 3	60 90	34·0	23·8	156·2	0·59842	$\bar{1}$·41553	3·97	3·90	4·01
4	3	120	19·4	13·6	106·4	0·65641	$\bar{1}$·54982	4·53	4·54	4·65
5	3	150	21·4	15·0	135·0	0·69897	$\bar{1}$·65321	5·00	5·11	5·21
7½	3	225	25·7	18·0	207·0	0·77815	$\bar{1}$·83885	6·00	6·31	6·42
10	3	300	30·3	21·2	278·8	0·84921	$\bar{1}$·96817	7·07	7·31	7·73

Fig 1.

Beispiel 2.

Färben von reiner Baumwolle mit Oxaminreinblau XX.

(Gemeinschaftlich mit Herrn Stud. Lochaniko.)

Farbstoff: Baryumsulfat = 1·033 (gef.).

Für alle Färbungen wurden je 3 g reine Baumwolle (3·126 g lufttrocken) gleichzeitig abgewogen; $P = 3$.

Für $k = 0{\cdot}5$, 0·75, 1 und 1·5 wurden je zwei gefärbte Proben zusammen analysiert.

Das Bad wurde in allen Fällen als 300 g Wasser eingestellt; $K_w = 100$.

Konstanten:

$$\varphi = 28^0\,56'\,22''$$
$$\alpha = 1{\cdot}8086$$
$$\beta = 9{\cdot}9461$$
$$A = 0{\cdot}83084.$$

Gleichungen:

$$\lg C_f = 0{\cdot}99765 + 0{\cdot}55292 \lg C_b \quad (2)$$

$$C_f^2 + 0{\cdot}83084\, C_f - 8{\cdot}3084\, k = 0 \quad (3)$$

Tabelle 2.

k	P g	p mg	$BaSO_4$ mg	x mg	$p-x$ mg	$\lg C_f$	$\lg C_b$	C_f gef.	C_f berechnet I	C_f berechnet II
0·5	3 3	15 15	9·2	9·5	20·5	0·19957	$\bar{2}$·53360	1·58	1·54	1·66

k	P g	p mg	$BaSO_4$ mg	x mg	$p-x$ mg	lg C_f	lg C_b	C_f gef.	C_f berechnet I	II
0·75	3 3	22·5 22·5	11·6	12·0	33·0	0·30130	$\bar{2}$·74036	2·00	2·00	2·12
1	3 3	30 30	14·4	14·9	45·1	0·39504	$\bar{2}$·87603	2·48	2·38	2·50
1·5	3 3	45 45	17·8	18·4	71·6	0·48667	$\bar{1}$·07676	3·07	3·07	3·14
2	3	60	10·9	11·3	48·7	0·57596	$\bar{1}$·21041	3·77	3·64	3·68
8	8	90	14	14·5	75·5	0·66901	$\bar{1}$·40083	4·67	4·64	4·59
4	3	120	15·9	16·4	103·6	0·72428	$\bar{1}$·53824	5·30	5·52	5·36
5	3	150	19·1	19·7	130·3	0·80391	$\bar{1}$·63782	6·37	6·27	6·04
7·5	3	225	22·6	23·3	201·7	0·87699	$\bar{1}$·82758	7·53	7·99	7·49
10	3	300	27·5	28·4	271·6	0·96221	$\bar{1}$·95681	9·17	9·41	8·71

Fig. 2.

Beispiel 3.

Färben von reiner Baumwolle mit Benzoreinblau 4 *B*.

(Gemeinschaftlich mit Herrn Stud. Bohojavlenski.)

Farbstoff: Baryumsulfat = 1·124 (gef.).

In allen Fällen wurden je 4 g reine Baumwolle (4·185 g lufttrocken) genommen; $P = 4$.

Das Bad enthielt in allen Färbungen 75fache Menge Wasser gleich 300 g; $K_w = 75$.

$BaSO_4$-Mengen beziehen sich in diesen Versuchen nicht auf gefärbte Fasern, sondern auf Farbstoffgehalt in den Bädern nach dem Färben.

Konstanten:

$$\varphi = 27^0\,21'\,5'$$
$$\alpha = 2{\cdot}1741$$
$$\beta = 6{\cdot}7743$$
$$A = 0{\cdot}65992.$$

Gleichungen:

$$\lg C_f = 0{\cdot}83086 + 0{\cdot}45996 \lg C_b \tag{2}$$
$$C_f^2 + 0{\cdot}65992\, C_f - 6{\cdot}5992\, k = 0 \tag{3}$$

Tabelle 3.

k	P g	p mg	$BaSO_4$ mg	$p-x$ mg	x mg	lg C_f	lg C_b	C_f gef.	C_f berechnet I	II
0·5	4	20	12·7	14·3	5·7	0·15381	$\bar{2}$·67821	1·43	1·67	1·52
0·75	4	30	19·5	21·9	8·1	0·30643	$\bar{2}$·86332	2·03	2·03	1·92
1	4	40	27·0	30·3	9·7	0·38471	$\bar{1}$·11432	2·43	2·41	2·26
1·5	4	60	43·1	48·4	11·6	0·46240	$\bar{1}$·20772	2·90	2·93	2·83
2	4	80	58·9	66·2	13·8	0·53782	$\bar{1}$·34374	3·45	3·38	3·32
3	4	120	91·9	103·3	16·7	0·62066	$\bar{1}$·53698	4·18	4·15	4·13
4	4	160	125·7	141·2	18·8	0·67210	$\bar{1}$·67271	4·70	4·79	4·82
5	4	200	160·2	180·0	20·0	0·69897	$\bar{1}$·77815	5·00	5·36	5·42
7·5	4	300	242·9	273·1	26·9	0·82769	$\bar{1}$·95820	6·73	6·74	6·71
10	4	400	330·5	370·9	29·1	0·86183	0·09214	7·28	7·47	7·80

Fig. 3.

Beispiel 4.

Färben von mercerisierter Baumwolle mit Diaminreinblau.

(Gemeinschaftlich mit Herrn Stud. Dazkovski.)

Farbstoff: Baryumsulfat = 1·0487 (gef.).

Jede Probe P von Baumwolle wurde in absolut trockenem Zustande einzeln abgewogen.

Das Bad enthielt in allen Fällen 100fache Menge Wasser; $K_w = 100$.

Für $k = 0·5$, 0·75, 1 und 1·5 wurden je zwei gefärbte Proben zusammengeschmolzen.

Konstanten:

$$\varphi = 27^0\,24'\,20''$$
$$\alpha = 1·9287$$
$$\beta = 10·458$$
$$A = 1·0536.$$

Gleichungen: $\lg C_f = 1·01944 + 0·51847 \lg C_b$ (2)

$$C_f^2 + 1·0536\, C_f - 10·536 = 0. \quad (3)$$

Tabelle 4.

k	P g	p mg	$BaSO_4$ mg	x mg	$p-x$ mg	$\lg C_{f_s}$	$\lg C_{b_l}$	C_f gef.	C_f ber. I	C_f ber. II
0·5	3·6727 3·6621	18·4 18·3	12·7	13·3	23·4	0·25906	$\bar{2}$·50303	1·82	1·75	1·83
0·75	3·6491 3·6663	27·4 27·5	15·6	16·4	38·3	0·34953	$\bar{2}$·71987	2·24	2·27	2·33
1	3·6589 3·6985	36·6 37·0	20·0	21·0	52·6	0·45496	$\bar{2}$·85424	2·85	2·66	2·76
1·5	3·6827 3·6502	55·2 54·8	23·4	24·5	85·5	0·52459	$\bar{1}$·06643	3·35	3·43	3·48
2	3·6612	73·2	14·1	14·8	58·4	0·60625	$\bar{1}$·20305	4·04	4·04	4·09
3	3·6614	109·8	17·6	18·4	91·4	0·70251	$\bar{1}$·39722	5·04	5·04	5·12
4	3·6600	146·4	19·6	20·6	125·8	0·74943	$\bar{1}$·53634	5·62	6·01	5·99
5	3·6447	182·3	24·0	25·2	157·1	0·83731	$\bar{1}$·63279	6·88	6·75	6·75
7·5	3·6293	272·2	29·2	30·6	241·6	0·92621	$\bar{1}$·82326	8·44	8·47	8·38
10	3·6651	366·5	34·5	36·2	329·3	0·99438	$\bar{1}$·95354	9·87	9·89	9·75

Fig. 4.

Beispiel 5.

Färben von Glanzstoff mit Dianilgranat.

(Gemeinschaftlich mit Herrn Stud. Rudakoff.)

Farbstoff: Baryumsulfat = 1·14 (gef.).

Jede Probe P wurde in absolut trockenem Zustande einzeln abgewogen.

Das Bad enthielt immer $100\,P$ g Wasser; $K_w = 100$.

Für $k = 0{\cdot}5$, $0{\cdot}75$, 1 und $1{\cdot}5$ wurden je zwei Glanzstoffproben zusammen analysiert.

Konstanten:

$$\varphi = 26^0\,46'\,30''$$
$$\alpha = 1{\cdot}9818$$
$$\beta = 10{\cdot}441$$
$$A = 1{\cdot}0714.$$

Gleichungen:

$$\lg C_f = 1{\cdot}01875 + 0{\cdot}50459 \lg C_b \quad (2)$$

$$C_f^2 + 1{\cdot}0714\, C_f - 10{\cdot}714\, k = 0 \quad (3)$$

Tabelle 5.

k	P g	p mg	$BaSO_4$ mg	x mg	$p-x$ mg	$\lg C_f$	$\lg C_b$	C_f gef.	C_f ber. I	II
0·5	3·8047 3·2798	19·1 16·3	11	12·5	22·9	0·24799	$\bar{2}$·50877	1·77	1·85	1·84
0·75	3·5517 3·6803	26·6 27·6	15·3	17·4	36·8	0·38229	$\bar{2}$·70612	2·41	2·32	2·35
1	3·4426 3·4015	34·4 34·0	15·9	18·1	50·3	0·42308	$\bar{2}$·86599	2·65	2·80	2·78
1·5	3·4541 3·2312	51·8 48·4	21·2	24·2	76·0	0·55816	$\bar{1}$·05586	3·62	3·49	3·44
2	3·3475	66·9	11·7	13·3	53·6	0·60044	$\bar{1}$·20412	3·99	4·14	4·12
3	3·2844	98·5	15·3	17·4	81·1	0·72509	$\bar{1}$·39235	5·31	5·15	5·16
4	3·0745	123	16·1	18·4	104·6	0·77586	$\bar{1}$·53196	5·97	6·06	6·03
5	2·6604	133	15·4	17·6	115·4	0·81958	$\bar{1}$·63741	6·60	6·85	6·80
7·5	1·9980	149·9	14·9	17·0	132·9	0·92921	$\bar{1}$·80257	8·50	8·30	8·44
10	1·9244	192·4	17·7	20·2	172·2	1·02063	$\bar{1}$·95179	10·49	9·87	9·83

Aus den Gleichungen der Konzentrationen (4) lassen sich mehrere Schlussfolgerungen, welche nicht ohne Interesse sind, ableiten.

Vergleichung der zwei Färbungen, für welche alle Charakteristiken verschieden sind, führt zum allgemeinen Verhältnis:

$$\frac{C_b}{C_b'} = \frac{10\,k - C_f}{10\,k' - C_f'} \cdot \frac{K_w'}{K_w},$$

d. h. die Endkonzentrationen der Farbbäder, ceteris paribus, sind

Fig. 5.

den Differenzen zwischen Grenz- und effektiven Färbungen direkt, den Badmoduln umgekehrt proportional, ganz unabhängig von der Natur der Farbstoffe.

Wenn dabei K_w und K_w' gleich sind, hängen Endkonzentrationen der Bäder nur von den Grössen k und C_f ab.

Zuletzt, beim Vergleich der Färbungen, für welche sowohl die Moduln K_w, als auch die Koeffizienten k gleich sind, drückt sich unser Verhältnis so aus:

$$\frac{C_f' - C_f}{C_b - C_b'} = K_w,$$

d. h. in zwei substantiven Färbungen mit gleichen Bad- und Farbmoduln ist das Verhältnis von gleichdeutigen Differenzen je zwischen Faser- und Badkonzentration dem Badmodul K_w gleich.

Die Versuchsergebnisse stimmen mit der letztern Folgerung. Berechnet man die Verhältnisse zwischen den Konzentrationsdifferenzen aus den Tabellen 1, 2, 4 und 5, so findet man in 20 Fällen (unter 30) eben 100 oder sehr nahe Zahlen; in den übrigen 10 Fällen stimmen die Zahlenverhältnisse nicht so vollkommen; im Mittel erhält man:

aus den Tabellen 1 und 2: 92·2
„ „ „ 1 „ 4: 94·0 } 94·7
„ „ „ 1 „ 5: 97·9

Von weitern allgemeinen Schlussfolgerungen, welche aus unsern experimentellen Untersuchungen zu ziehen sind, kann ich hier noch folgende bezeichnen:

1. Das substantive Färben der Baumwolle (Zellulose) folgt einem und demselben Gesetze, ganz unabhängig davon, ob die Faser ihre natürliche Struktur (reine Baumwolle) behält, oder die letztere schon halb verloren ist (mercerisierte Baumwolle), oder noch keine Struktur vorhanden ist (Glanzstoff).

Mercerisierte und strukturlose Zellulose sind untereinander näher verwandt als mit der Zellulose selbst.

2. Das Verhältnis der effektiven Färbungen auf reiner und mercerisierter Baumwolle mit einem und demselben Farbstoff (Tabellen 2 und 4) bildet im Mittel 1·10, d. h. beim substantiven Färben unter unsern Bedingungen wird die mercerisierte Baumwolle um etwa 10 % intensiver als die reine angefärbt.

Daraus kann man ein Kriterium über den Grad der Mercerisation ziehen, der intensivern Färbung gemäss; zur Aufklärung einer dgl. Fragestellung wurde von uns eine spezielle Untersuchung vorgenommen. Unter verschiedenen Bedingungen, was Natronkonzentration und Temperatur anbetrifft, zeigen mercerisierte und dann substantiv gefärbte Baumwollproben deutlich graduelle Erhöhung, bzw. Erniedrigung der Intensität der Färbungen; diese Proben sind jetzt zu analysieren.

3. Das Verhältnis der effektiven Färbungen auf Baumwolle, welche mit zwei verschiedenen substantiven Farbstoffen gefärbt worden war, steht, unter unsern Bedingungen, dem Verhältnis der Molekulargewichte nahe; aus den Tabellen 1 und 2 ergibt sich das erstere Verhältnis als 1·17, das letztere als 1·07. Dies ist jedoch noch weiter zu prüfen.

Wie oben bemerkt, hat die von uns ausgearbeitete und benutzte Methode, so genau und zuverlässig sie ist, doch einen Nachteil, darin bestehend, dass sie sehr zeitraubend und umständlich ist. Während wir dieselbe in unsern weitern Untersuchungen sowohl über die substantiven als auch über andere Färbungen (z. B. die in sauren Bädern) noch vielseitig anwenden, wird jetzt von mir eine andere Methode ausgearbeitet, welche bei derselben Genauigkeit eine weit schnellere und ausgiebigere Ausführung verspricht. Diese letztere Methode beruht auf Verwendung von an Stickstoff reichern Farbstoffen und auf Stickstoffbestimmung in deren Färbungen.

Wir haben auch Farbstoffbestimmungen nach den in denselben enthaltenen Halogenen geprüft und Untersuchungen über das substan-

tive Färben von Wolle (gemeinsam mit Herrn Stud. West) und von Seide (gemeinsam mit Herrn Stud. Gutke) mit Eosin ausgeführt. Es sei hier nur bemerkt, dass die dabei von uns gewonnenen Zahlenergebnisse und Kurven eine der oben charakterisierten sehr verwandte Erscheinung (mit $\alpha = 3$ und $\alpha = 5$) vermuten lassen; jedoch kann ich die Methode selbst nicht für eine definitiv ausgearbeitete und zuverlässige halten. Daher begnüge ich mich mit der angeführten kurzen Bemerkung.

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.

Die nähere Mitteilung wird den jetzt von uns untersuchten Fällen des substantiven Färbens in Anwesenheit von Mineralsalzen gewidmet sein.

Laboratorium der Farb- und Faserstoffe.
Polytechnisches Institut zu Kiew.

Über die Polarisierbarkeit fester Elektrolyte.
(Ein Beitrag zu den Grundlagen der Passivitätslehre.)

Von

F. Haber und J. Zawadzki.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule „Fridericiana" zu Karlsruhe i. B.)

(Eingegangen am 1. 8. 11.)

Vor einigen Jahren hat F. Haber[1]) eine experimentelle und theoretische Untersuchung mitgeteilt, welche er in Gemeinschaft mit R. Beutner den festen Ketten gewidmet hatte. Diese Untersuchung schliesst mit der Angabe, dass die festen Salze Silbersulfat und Silberchlorid bei wenig über 300° zwischen Platinelektroden erheblich polarisierbar gefunden wurden, während sie zwischen Silberplatten eine solche Polarisierbarkeit nicht zeigten. Dann wird noch berichtet, dass die Kette:

$$\underset{b}{Ag - Ag_2SO_4} - \underset{e}{} Na_2SO_4 - \underset{d}{} NaCl - \underset{c}{} AgCl - \underset{a}{} Ag \qquad (1)$$

bei 290° sich polarisierbar erwies, und es wird abschliessend gesagt, dass, wenn diese Beobachtungen auch nicht ausreichen, um die Polarisierbarkeit der Unstetigkeitsstellen c, d, e zu beweisen, sie doch diese Möglichkeit nahe legen, deren Beweis zu interessanten weitern Schlüssen führen würde. Dieser Gegenstand ist inzwischen weiter verfolgt worden. Dabei wurde der grössern Einfachheit wegen von der Mitverwendung der Natriumsalze abgesehen und statt der Kette (1) die folgende Kette (2):

$$Ag \underset{a}{-} Ag_2SO_4 \underset{b}{-} AgCl \underset{c}{-} Ag \qquad (2)$$

zum Ausgang genommen. Wenn in der Kette (1) die Unstetigkeitsstellen c, d, e polarisierbar sind, so sollte dasselbe hinsichtlich der Unstetigkeitsstelle b bei der Kette (2) der Fall sein, deren Verhalten beim ersten Anblick einfacher zu studieren scheint. Denn da die Kraft der Kette (2)

[1]) Ann. d. Phys. [4] **26**, 927 (1908).

gleich Null ist, so erscheint jede Gegenkraft, die nach zeitweiligem Stromdurchgang beobachtet wird, als Kennzeichen einer an der Trennungsstelle *b* bestehenden Polarisierbarkeit, wenn die Unstetigkeitsstellen *a* und *c* wegen des an den einzelnen Silbersalzen zwischen Silberplatten beobachteten Verhaltens als unpolarisierbar betrachtet werden.

Die Versuchsanordnung war derjenigen ähnlich, die früher bei den festen Ketten benutzt wurde. Die Salze wurden in einer Pastillenpresse aufeinander und auf die Elektroden gepresst und das ganze System zwischen einem Messingstück und einer Platte aus Quarz oder Ebonit zusammengeschraubt. Die Zuleitungsdrähte wurden durch Quarzröhrchen isoliert. Die Polarisationskräfte wurden mit einem Binantenelektrometer nach Dolezalek gemessen. Nach jeder Messung wurde der Ausschlag eines Westonelements zur Kontrolle bestimmt. Nach dem Ausschalten des Stromes wurde die Kette einen Moment kurzgeschlossen, um störende elektrostatische Ladungen zu beseitigen. Da der durch die Zelle gesandte Strom und darum die Menge der in der Zeiteinheit ausgeschiedenen Produkte äusserst gering war, so wurde die Vorpolarisation meistens auf mehrere Minuten, manchmal auch auf Stunden ausgedehnt.

Die Kette (2) ergab bei dieser Behandlung nach einer 15 Minuten dauernden Elektrolyse mit 10^{-5} Ampère bei 20^{0} in der Tat eine Polarisation von 0·3 Volt. Aber dieses Ergebnis gestattete nicht ohne weiteres einen Schluss auf die Polarisierbarkeit der Unstetigkeitsstelle *b*, weil die Unpolarisierbarkeit der Unstetigkeitsstellen *a* und *c* nicht für gewöhnliche Temperatur, sondern nur für Temperaturen von etwa 300^{0} bewiesen war. Es schien infolgedessen zunächst notwendig, festzustellen, ob die Silbersalze auch in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur zwischen Silberplatten unpolarisierbar seien.

Der Versuch lehrte, dass festes Silbersalz zwischen Silberplatten bei gewöhnlicher Temperatur bereits merklich, bei tiefer sehr stark polarisierbar ist.

Dieses Resultat ist sehr bemerkenswert, weil weder Entstehung einer neuen Phase, noch Veränderung der Konzentration der von Haus aus vorliegenden Stoffe Silber und festes Silbersalz zur Erklärung angenommen werden kann, wenn man den Vorgang der Strombewegung durch die Kette in der Bildung von Silberionen aus Silbermetall auf der einen und von Silbermetall aus Silberionen auf der andern Seite sieht.

Folgende Versuchsresultate mögen den Sachverhalt erläutern:

Tabelle 1.

Polarisation gepressten Chlorsilbers zwischen Silberplatten.

Zeit nach dem Unterbrechen des polarisierenden Stroms in Minuten	Vorpolarisation 40 Sekunden mit 3.10^{-4} Amp. Zimmertemperatur	Vorpolarisation 300 Sekunden mit 2.10^{-4} Amp. Temperatur der festen Kohlensäure
	Volt	Volt
0·5	0·033	—
1	0·021	0·630
2	0·017	0·612
2·5	0·014	—
5	—	0·560
12	—	0·530
30	—	0·488
60	—	0·468
95	—	0·411
150	—	0·259
175	—	0·232

Die Chlorsilberpastillen waren für beide Messungen frisch hergestellt. Alte Chlorsilberpastillen, welche bereits zu solchen Versuchen gedient haben, liefern höhere Werte. Es stammt dies daher, dass das Metall an der Kathode nicht in gleichförmiger Schicht durch den Strom ausgeschieden wird, sondern unregelmässig an einzelnen Stellen, von denen aus es zur Gegenelektrode in Fäden vorwächst. Diese Erscheinung ist bei sehr grossem Widerstande des Elektrolyten notwendig zu erwarten. Indem diese Fäden, welche ausserordentlich zart gedacht werden müssen, durch zufällige Veränderungen oder etwa durch die kleinen thermischen Verschiebungen, welche Änderung, bzw. Abschaltung des in ihnen fliessenden Stroms mit sich bringt, abreissen, entstehen in dem festen Silbersalz kurze Metallfäden, welche als Mittelleiter wirken, in ähnlicher Weise wie die Elektroden polarisiert werden und nach Stromunterbrechung zu der Polarisation, welche man misst, einen quantitativ schwer voraussagbaren Anteil beisteuern. In gleicher Weise werden durch zufällige Ursachen (Lichtwirkung während der Vorbereitung der Pastille) entstandene Silberteilchen als Mittelleiter wirken. Die Fäden bedingen, dass bei konstanter Spannung zu verschiedenen Zeiten ungleiche und oft wegen Zerreissung der Fäden sprunghaft sich ändernde Ströme durch die Pastille gehen. Hier mögen einige Zahlen Platz finden, welche erkennen lassen, dass die Verwendung einer alten Pastille das Bild des Temperatureinflusses auf die Polarisation, welches die Tabelle 1 gewährt, in der Hauptsache nicht verändert. Zugleich lehren dieselben, dass der in der Tabelle 1 hervortretende Sach-

verhalt nicht durch die Dauer der Vorpolarisation in wesentlicher Weise beeinflusst ist.

Es wurde nämlich mit einer alten Pastille aus gepresstem Chlorsilber nach einer Vorpolarisation, welche unter sonst gleichen Umständen statt 40 Sekunden, wie in Tabelle 1, 600 Sekunden lang aufrecht erhalten wurde, bei 20° beobachtet:

Min. nach Unterbr.	1	4	9
E. K. d. Polar. Volt	0·150	0·033	0·004

Bei einer andern alten Pastille wurde bei der Temperatur der festen Kohlensäure nach anderthalbstündiger Vorpolarisation mit $2 . 10^{-5}$ Amp. unter sonst gleichen Umständen wie in Tabelle 1 folgendes beobachtet:

Min. nach Unterbr.	$^1/_2$	1	2	5	11	24
E. K. d. Polar. Volt	1·042	0·996	0·891	0·756	0·669	0·585

Der Einfluss der Vorbehandlung, der durch diese Ausführungen und Zahlen erläutert wird, bedingt eine Schwierigkeit bei den Versuchen. Denn wenn man auf der einen Seite stets damit rechnen muss, bei zu langer Vorpolarisation schon Silbermittelleiter in der Masse zu haben, ist bei tiefer Temperatur auf der andern Seite die Masse des ausgeschiedenen bei zu kurzer Vorpolarisation unzulänglich, um hohe Gegenkräfte zu ergeben, die langsam abfallen. Da man nun dazu der unregelmässigen Abscheidung wegen Dichtigkeit des Stroms an der Anode keine gleichförmige hat, so verliert man viele Versuche. Im folgenden sind die Ergebnisse bei andern Silbersalzen mitgeteilt; dabei ist nicht immer die Stromstärke ermittelt, sondern oft statt dessen die angelegte Spannung genannt. Die Ströme sind dann von derselben Grössenordnung wie in den analogen Fällen mit gleicher Spannung, in denen sie genau angegeben sind.

Tabelle 2.

Gepresstes Bromsilber zwischen Silberplatten.

Zeit nach dem Unterbrechen des polarisierenden Stroms in Minuten	Vorpolarisation			
	mit 110 Volt 30 Sekunden Zimmertemperatur Volt	mit 110 Volt 1 Minute 5.10^{-4} Amp. feste CO_2 Volt	mit 110 Volt 10 Minuten ca. — 100° Volt	mit 110 Volt 15 Minuten feste CO_2 (alte Pastille) Volt
0·5	—	0·185	0·704	0·900
1	0·041	0·130	0·676	0·660
1·5	—	0·120	—	—
2	0·038	0·100	0·643	0·570
3	—	0·080	0·623	—
4	—	0·075	—	—
5	—	0·070	0·546	0·300
6	—	0·060	—	—
8	—	—	0·465	—

Ganz analog sind die in der Tabelle 3 vereinigten Werte für Jodsilber zwischen Silberplatten.

Tabelle 3.
Gepresstes Jodsilber zwischen Silberplatten.

Zeit nach dem Unterbrechen des polarisierenden Stroms in Minuten	Vorpolarisation			
	mit 10 Volt 1 Minute Zimmertemperatur	mit 110 Volt 2 Minuten feste CO_2	mit 110 Volt 10 Minuteu ca. — 100°	mit 110 Volt 5 Minuten feste CO_2 (alte Pastille)
	Volt	Volt	Volt	Volt
0·5	—	—	—	0·220
1	0·044	0·082	—	0·176
2	.0·036	0·077	0·548	0·145
3	—	0·074	0·450	0·132
4	—	—	0·381	0·121
5	—	—	0·333	0·113
6	—	—	0·304	—

Von den Sauerstoffsalzen des Silbers ergaben das Nitrat und das Phosphat bei gewöhnlicher Temperatur Polarisationen derselben Grössenordnung wie die Halogenide. Bei der Temperatur der festen Kohlensäure reichte aber ihr Leitvermögen zur Durchführung der Beobachtungen nicht mehr aus. Deshalb sei auf die Wiedergabe dieser Beobachtungen verzichtet. Beim Silbersulfat gelang es noch eben, wenn auch unter Schwierigkeit, bei der Temperatur der festen Kohlensäure die Erscheinungen zu verfolgen. Die Resultate bei diesem Salz sind besonders bemerkenswert.

Es sind deshalb in der Tabelle 4 mehrere Versuche mit frischen Pastillen angeführt.

Bei der Benutzung einer alten Pastille gelang es, bei Zimmertemperatur nach langer Elektrolyse mit Silbersulfat als Elektrolyt die auffallend hohen Werte von 0·312 Volt nach 2 Minuten und von 0·125 Volt nach 20 Minuten, gerechnet vom Augenblicke der Stromunterbrechung, zu messen. Bei der Temperatur der festen Kohlensäure wurde ebenfalls eine erheblich stärkere Polarisation bei alten Pastillen erhalten (z. B. 1·562 Volt nach 1 Minute, 1·296 Volt nach 5 Minuten, 1·242 Volt nach 8 Minuten, 1·210 Volt nach 10 Minuten, 1·187 Volt nach 12 Minuten). Dem Verhalten der alten Pastillen im einzelnen nachzugehen, erscheint bei den nur qualitativ und nicht quantitativ durchsichtigen Verhältnissen, welche die Entstehung ihrer höhern Kraft verursachen, ohne grösseres Interesse. Das Verhalten der frischen Pastillen aber gewinnt eine besondere Bedeutung, wenn wir zum Ver-

Tabelle 4.

Gepresstes Silbersulfat zwischen Silberplatten.

Zeit nach dem Unterbrechen des polarisierenden Stroms in Minuten	Vorpolarisation			
	mit 110 Volt 1 Minute Zimmertemperatur	mit 110 Volt 3.10^{-4} Amp. 5 Minuten feste CO_2	mit 110 Volt 20 Minuten feste CO_2	mit 110 Volt 1.10^{-3} Amp. 3 Minuten feste CO_2
	Volt	Volt	Volt	Volt
1	0·050	1·232	1·246	1·264
2	0·038	1·228	—	1·262
3	—	1·225	—	—
4	—	1·223	—	1·265
5	0·024	1·221	1·226	—
8	—	—	1·224	—
10	—	—	—	1·268
14	—	—	—	1·268
17	—	—	1·209	—
23	—	—	1·203	—

gleiche die Daten heranziehen, welche sich beim Ersatz der Silberanode durch eine Platinanode ergeben. Bei der Verwendung der Silberhalogenide in tiefer Temperatur stellt sich dann durch die Vorpolarisation das System Silber—Silbersalz—festes Halogen her, welches einige Zeit nach Unterbrechung des polarisierenden Stroms eine konstante, der Bildungsenergie des Silberhalogenids aus den Elementen entsprechende Kraft aufweist. Dieses Verhalten, welches in den folgenden Tabellen zum Ausdruck gelangt, unterscheidet die Polarisation der Halogenide des Silbers an Platinmetall und an Silbermetall als Anoden in charakteristischer Art. Bei dem Silbersulfat aber ergibt sich bemerkenswerter Weise auch mit Silberanode, wie die Tabelle 4 zeigt, bei der Temperatur der festen Kohlensäure eine annähernd konstante Gegenkraft, und diese hat, wie die folgenden Tabellen lehren, denselben Wert, wenn das Silber durch Platin oder durch Graphit ersetzt wird.

Indem dieselbe Pastille (Tabelle 5) zu den aufeinanderfolgenden drei Messungen (I, II, III) verwendet wurde, verlor sie den Charakter der frischen Pastille, ohne dass eine hohe Steigerung der Polarisation sich bemerkbar machte. Indessen ist dies zufällig, denn in andern Fällen wurden mit alten Pastillen von Bromsilber unter Benutzung einer Platinanode nach einer Minute von der Stromunterbrechung an gerechnet, z. B. 1·610 Volt Polarisation beobachtet. Die Tabelle 5 zeigt, dass die durch die Vorpolarisation geschaffene Gegenkraft der freien Energie des festen Broms gegen festes Silber entsprechend den Wert 0·97 Volt annimmt. Bei Benutzung einer Silberanode ist, wie die Tabelle 2 zeigt,

Tabelle 5.

Gepresstes Bromsilber zwischen einer Silberkathode und einer Platinanode.

Zeit nach dem Unterbrechen des polarisierenden Stroms in Minuten	Vorpolarisation			
	mit 110 Volt Zimmertemperatur	mit 110 Volt 1.10^{-3} Amp. 2·5 Minuten feste CO_2 I.	nach Durchmessung von I, 62 Minuten 5.10^{-5} Amp. feste CO_2 II.	nach Durchmessung von II, 65 Minuten 4.10^{-5} Amp. feste CO_2 III.
	Volt	Volt	Volt	Volt
1	0·963	—	—	—
2	0·933	0·969	1·109	—
3	0·916	0·969	—	1·086
5	—	—	—	1·064
6	—	0·966	—	—
9	—	—	1·048	—
11	0·803	—	—	—
16	—	0·960	—	—
28	0·760	—	—	—
32	—	—	1·019	—
40	—	—	—	1·004
52	—	0·961	—	—
84	—	—	0·980	—
90	—	—	0·976	—
100	—	—	—	0·986
135	—	—	0·970	—
245		—	—	0·972
270	—	—	0·966	—
1120	—	—	0·967	—
1150	—	—	0·967	0·966

bei der Temperatur der festen Kohlensäure mit einer frischen Pastille ein so hoher Wert bei weitem nicht zu erreichen. Aber bei — 100° kommen die Anfangswerte ihm immerhin einigermassen nahe, und man erkennt daraus deutlich, dass die Silberanode mit fallender Temperatur dem Verhalten des Platins zustrebt.

Über die Beobachtungen mit Jodsilber gibt Tabelle 6 Auskunft.

An den bei Zimmertemperatur mit der alten Pastille ausgeführten Versuch (Tabelle 6) wurden unmittelbar Beobachtungen angeschlossen, bei welchen die Kette, so wie sie war, auf die Temperatur der festen Kohlensäure gebracht wurde. Dadurch fiel ihre Kraft von 0·668 auf 0·648 Volt. Eine Abnahme der Kraft um rund 20 Millivolt beim Abkühlen von gewöhnlicher Temperatur auf die Temperatur der festen Kohlensäure wurde mit geringen Schwankungen bei einer Anzahl Versuchswiederholungen festgestellt. Die für Jodsilber bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene

Tabelle 6.

Gepresstes Jodsilber zwischen einer Silberkathode und Platinanode.

Zeit nach dem Unterbrechen des polarisierenden Stroms in Minuten	Frische Pastillen		Alte Pastillen	
	Vorpolarisation			
	5 Minuten 110 Volt Zimmertemperatur	$3 . 10^{-4}$ A. 1 Minute feste CO_2 (110 Volt)	30 Sekunden $6 . 10^{-3}$ A. Zimmertemperatur	$5 . 10^{-3}$ A. 2·5 Minuten feste CO_2 (110 Volt)
	Volt	Volt	Volt	Volt
1	0·698	0·696	0·768	0·805
2	0·686	—	—	0·770
3	—	0·694	—	—
4	0·682	—	—	—
8	0·674	0·674	—	—
10	0·674	—	0·701	—
20	—	0·670	0·693	0·726
49	—	—	0·680	—
52	0·673	—	—	—
62	—	—	0·673	—
80	—	—	—	0·687
140	—	0·649	—	—
155	—	0·649	—	—
170	—	0·649	—	—
180	—	—	—	0·652
187	—	—	—	0·654
1080	—	—	0·668	—

Kraft stimmt gut mit dem auf anderm Wege, nämlich aus den Löslichkeiten nach Bodländer[1]) für die gleiche Temperatur hervorgehenden Werte. Die mit dem zunehmenden Alter der Pastille zunehmenden Polarisationskräfte, von denen der Anteil, welcher über die freien Bildungsenergie hinausgeht, vergänglich ist, bilden einen deutlichen Hinweis auf die früher erläuterte Rolle der Silberfäden im Elektrolyten, die naturgemäss nach langer Benutzung der Pastille zahlreicher sind als nach kurzem Stromdurchgang.

Tabelle 7 bringt mit Silbersulfat an frischen Pastillen beobachtete Werte. Hier beziehen sich die beiden ersten Zahlenreihen auf das Verhalten des gepressten Silbersulfats zwischen einer Silberkathode und Platinanode. Die letzte Zahlenreihe bezieht sich auf das Verhalten des Salzes zwischen einer Silberkathode und einer Graphitanode.

Aus der Tabelle 7 im Vergleich mit der Tabelle 4 entnehmen wir zunächst, dass die Vertauschung der Silberanode mit einer Platinanode bei Zimmertemperatur die sehr kleine Polarisation auf einen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 55 (1898); vgl. Nernst, Z. f. Elektroch. **16**, 520 (1910).

Tabelle 7.

Gepresstes Silbersulfat zwischen einer Silberkathode und einer Platin-, bzw. Graphitanode.

Zeit nach dem Unterbrechen des polarisierenden Stroms in Minuten	Vorpolarisation		
	$7 . 10^{-4}$ Amp. 28 Minuten Zimmertemp.	$1 . 10^{-5}$ Amp. 26 Minuten feste CO_2	110 Volt 15 Minuten feste CO_2
	Volt	Volt	Volt
1	1·343	1·329	1·296
2	1·327	1·303	1·260
3	1·316	1·278	1·243
4	1·302	—	1·235
5	1·289	—	1·226
7	1·272	1·255	1·214
8	1·243	—	1·205
9	1·214	—	1·203
10	1·188	1·249	1·200
12	—	1·244	1·196
14	—	—	1·186
15	—	—	1·184
17	—	1·236	—
20	—	1·231	—
37	—	1·218	—
46	—	1·214	—
52	—	1·210	—

hohen Wert bringt. Die Erniedrigung der Temperatur um nahezu 100° ändert an dem mit Platinanode erhaltenen Wert, wie man voraussehen konnte, sehr wenig. Der mit der Silberanode gewonnene Wert aber wird bei der Temperatur der festen Kohlensäure dem mit der Platinanode gewonnenen praktisch gleich. Daraus ist zu schliessen, dass die von der Temperatur so ausserordentlich stark beeinflusste Polarisierbarkeit des Silbersulfats zwischen Silberplatten ihren Sitz ausschliesslich an der Anode hat. Denn wenn auch an der Kathode bei tiefer Temperatur eine merkliche Polarisierbarkeit bestände, und die in der Kälte beobachtete Gegenkraft die Summe einer merklichen anodischen und einer merklichen kathodischen Polarisation wäre, so müsste die letztere sich auch geltend machen, wenn man die Silberanode durch eine Platinanode ersetzte. Man müsste also in dem System $Ag \mid Ag_2SO_4 \mid Pt$ bei gewöhnlicher Temperatur und bei tiefer Temperatur einen für kathodische Polarisierbarkeit des Silbers kennzeichnenden Unterschied finden. Diesen Unterschied finden wir aber gemäss Tabelle 7 nicht. Es kommt hinzu, dass Silbersulfat zwischen Silberplatten bei gewöhnlicher Temperatur nur ganz schwach polarisierbar ist. Mithin wissen wir, dass das System

$Ag \mid Ag_2SO_4 \mid Pt$ an der Kathode weder in der Wärme, noch in der Kälte polarisierbar ist, und somit muss die beobachtete Polarisation des Systems $Ag \mid Ag_2SO_4 \mid Ag$ in der Kälte eine anodische sein.

Wenn nun aber die Polarisierbarkeit, welche das Silbersulfat durch die Temperaturerniedrigung zwischen Silberelektroden erhält, lediglich auf der Anodenseite ihren Sitz hat, so wird man dasselbe von der Polarisierbarkeit der Silberhalogenide aussagen dürfen, bei welchen ja der kathodische Vorgang vollkommen der gleiche ist. Wenn die Polarisierbarkeit auf der Anodenseite von den Halogeniden in weniger grossem Umfange als vom Sulfat des Silbers beim Fallen der Temperatur erworben wird, und wenn die Silberhalogenide sich untereinander einigermassen verschieden verhalten, so stammt dies von der Verschiedenheit der Anionen und entspricht jener allgemeinen Erfahrung, nach der Passivität in Sauerstoffsalzlösungen leicht in Halogensalzlösungen schwer erreicht wird.

Die ganze Erscheinung ist unverständlich, wenn wir davon ausgehen, dass der anodische Vorgang in dem Übergang von Silbermetall in Silberionen besteht. Denn in diesem Falle ist nicht einzusehen, welche Zustandsänderung der lange andauernden Gegenkraft bei tiefen Temperaturen zugrunde liegt. Ohne weiteres aber wird das Auftreten der Polarisation verständlich, wenn wir für den Anodenvorgang eine andere Auffassung annehmen, indem wir nicht die Bildung von Silberionen, aus Silbermetall als den Vorgang ansehen, der beim Eintritt des positiven Stroms aus der Elektrode in den Elektrolyten sich abspielt, sondern den von Sackur[1]), damals ohne experimentelle Begründung, vorgeschlagenen Mechanismus des Stromübergangs durch die Grenze gelten lassen. Der Stromübergang vollzieht sich danach so, dass das primäre Geschehen in der Abladung der Anionen unter Abführung der Elektronen durch die Silberanode besteht. Als primäres Resultat des Vorgangs stellt sich dann die Bildung abgeladenen Halogens oder Säurerestes an der Anode dar, und die Entstehung des Silbersalzes aus Silbermetall und diesem primäreu Produkt erscheint als ein sekundärer Vorgang, dessen Ablauf bei tiefer Temperatur in erheblichem Umfange gelähmt werden kann. Man kann dann die Geschwindigkeit dieser Reaktion aus dem Zeitmass des Abklingens der Polarisation beurteilen und die aktive Masse des Halogens oder des Säurerestes aus dem Betrage der Polarisation in jedem Augenblicke in bekannter Weise berechnen. Diese Überlegungen scheinen nun freilich zunächst nicht zu beweisen, dass der Vorgang der anodischen Veränderung ausschliesslich

[1]) Z. f. Elektroch. 10, 841 (1904).

in dem Sinne primär verläuft, dass Anionen abgeladen werden. Man könnte anscheinend auch behaupten, dass sowohl diese Erscheinung als auch primäre Bildung von Silberionen aus Silbermetall stattfindet. Aber dem widerspricht der Grundsatz, welchen Haber und Russ[1]) aufgestellt, und sowohl Foerster als auch in neuerer Zeit Le Blanc[2]) angenommen haben, dass nämlich die einfache Aufnahme und Abgabe von Ladung an der Elektrode ein Vorgang von, praktisch gesprochen, unendlicher Geschwindigkeitskonstante ist, und dass Trägheitserscheinungen nur dadurch zustande kommen, dass mit der einfachen Ladungsaufnahme und -abgabe sich eine chemische Verwandlung von geringer Geschwindigkeitskonstante untrennbar verknüpft. Denn wenn die einfache Ladungsaufnahme des Silbers überhaupt den Mechanismus bei endlichem Strome abgeben könnte, so könnte in den hier erörterten Fällen die Folge nur sein, dass sie in dem Augenblicke zum alleinigen Vorgang würde, in welchem die konkurrierende Abladung der Anionen im Sinne der vorangehenden Betrachtungen zum Zustandekommen einer Polarisation Anlass gäbe. Es folgt also nicht nur, dass der anodische Vorgang beim Stromfluss durch festes Silbersalz zwischen Silberplatten in einer Abladung von Anionen neben einer Bildung von Silberionen aus Silbermetall besteht, sondern es ist weitergehend zu schliessen, dass die Abladung der Anionen der allein verwirklichte Vorgang ist. Sowohl Herr Foerster wie Herr Le Blanc sind bei ihren Untersuchungen über Polarisationserscheinungen an Punkte gelangt, an welchen die Entscheidung für die hier vertretene Auffassung ihnen nahe lag und von ihnen erwogen wurde. Beide haben indessen auf die Vorstellung primärer Ionenbildung aus dem Metall nicht verzichten wollen, Herr Foerster[3]), weil er erwog, dass der verschiedene Zustand der positiven Teile in der Lösung und im Metall die Quelle einer chemischen Trägheit im Sinne von Haber und Russ sein könnte, Herr Le Blanc[4]), weil er in der Hydratation einen Prozess erblickte, der mit chemischer Trägheit behaftet und mit der Entstehung der Ionen notwendig verkoppelt ist. Der Le Blancsche Gedanke verliert hier bei den festen Salzen seine Anwendbarkeit, und die Foerstersche Überlegung lässt sich nicht ohne neue Hilfsannahmen mit der hier beschriebenen grossen Temperaturabhängigkeit der Erscheinung und den sehr hohen Werten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 257 (1904).

[2]) Lehrbuch der Elektrochemie. 5. Aufl. 1911. S. 275ff.

[3]) Abhandl. d. Bunsengesellschaft, Nr. 2: Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens.

[4]) Abhandl. d. Bunsengesellschaft, Nr. 3: Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation.

in Einklang setzen, welche die Polarisation bei tiefen Temperaturen annimmt. Zugunsten der hier hier vorgebrachten Anschauung spricht dann weiter nachdrücklich die Tatsache, dass der Ersatz des Elektrolyten durch ein ionisiertes Gas genau dieselben Verhältnisse der Entladung beobachten lässt, welche wir hier behaupten. Denn der Stromdurchgang durch ein ionisiertes Gas vollzieht sich in dem allein vergleichbaren Falle der unselbständigen (lichtlosen) Strömung zwischen Elektroden von gewöhnlicher Temperatur stets so, dass die positiven Ionen an der Kathode, die negativen an der Anode abgeladen werden. Niemals aber gibt dabei das Metall der Anode positive Ionen an den Gasraum ab, welche durch Ladungsaufnahme aus dem Elektrodenmetall entstehen. Selbst wenn man ein glühendes Metall als Anode verwendet, werden aus seiner Substanz keine positiven Ionen durch Ladungsaufnahme gebildet. Nur wenn das Metall verunreinigt ist, und die Verunreinigung durch hohe Temperatur ausgetrieben wird, beobachten wir den Übergang positiver Teilchen aus dem Metall in den Gasraum. Dies aber ist offenbar eine vollständig verschiedene Erscheinung, die wohl am einfachsten aus der Vorstellung verstanden wird, dass das Metall ein Gebiet ist, in welchem auch gelöste Stoffe in positive Reste und freie Elektronen sich spalten. Beim Austreiben dieser gelösten Stoffe nehmen dann die austretenden Anteile ihre positive Ladung mit, sofern ihre kinetische Energie ausreicht, um mit der Ladung die Doppelschicht zu passieren, welche an der Grenze Metall—Gasraum vorhanden ist. Die Vorstellung von der primären Ladungsaufnahme der Metalle hat den Vorzug, dass sie die Ableitung der Nernstschen Formel für die Abhängigkeit der E. K. von der veränderlichen Ionenkonzentration formal etwas bequemer macht. Aber es darf wohl als allgemein anerkannt gelten, dass die Richtigkeit dieser Formel nicht von der Vorstellung abhängt, welche man von dem Mechanismus des Entladungsvorgangs sich macht, wie denn überhaupt die thermodynamischen Beziehungen, welche den umkehrbaren Ablauf der Vorgänge beherrschen, allgemeiner und darum unabhängig von dem Mechanismus sind, durch welchen sich die Vorgänge bei endlicher Ablaufsgeschwindigkeit verwirklichen.

Wenn wir unsere Betrachtung nun zu der am Eingang der Arbeit erörterten Frage zurückwenden, ob in der Kette 2 die Kontaktstelle der beiden Salze polarisierbar ist, so lässt sich nicht verkennen, dass deren Beantwortung nunmehr sehr schwierig wird. Polarisierbarkeit dieser Stelle würde nach den voranstehenden Ausführungen bedeuten, dass die Grenze der beiden Salze die von Haber[1]) früher erläuterte doppel-

[1]) Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 385 (1909).

seitige Elektrodenfunktion ausübte, welche darin besteht, dass Kationen (Silber) und Anionen zur Abladung gelangen. Das aber würde nichts anderes bedeuten als das Auftreten von Silberteilchen an der Grenze der beiden Phasen, deren Wirkung auf die Polarisationskraft qualitativ übereinstimmte mit der Wirkung der Silberteilchen, welche im Innern der einzelnen Salze, wie früher erläutert, als Mittelleiter erscheinen und wirken. So könnte ein Nachweis der Polarisierbarkeit der Phasengrenze zwischen den Salzen höchstens dann erreicht werden, wenn die Beobachtung der Polarisation bei der Hintereinanderschaltung mehrerer Pastillen nach quantitativer Hinsicht Resultate lieferte, welche durch die Einlagerung von Silberteilchen im Innern der Einzelsalze nicht genügend verständlich waren. Solche Erscheinungen sind indessen nicht mit Sicherheit zu beobachten gewesen. Am charakteristischsten ist vielleicht das Verhalten einer Zelle, in welcher sechs Pastillen zwischen die Elektroden nach folgendem Schema gebracht wurden:

$$(-)\, Ag—AgBr—AgJ—AgBr—AgJ—AgBr—AgJ—Pt\,(+)\,. \qquad (3)$$

Wurde diese Zelle bei der Temperatur der festen Kohlensäure eine Minute lang mit 1·6 Milliampère polarisiert, so ergab sie z. B. eine Minute nach Stromunterbrechung eine Gegenkraft von 0·779 Volt, die nach einer weitern Minute auf 0·710 Volt gefallen war und nach zehn Minuten mit 0·676 Volt nahezu den Wert erreicht hatte, welcher der freien Energie des Systems Silber, Jodsilber, Jod entspricht. In andern Fällen wurde die Anfangskraft noch niedriger befunden, z. B. 0·700 Volt. Dieses Ergebnis ist der Vorstellung nicht günstig, dass Polarisation an den zahlreichen hintereinander geschalteten Berührungsflächen der Silbersalze auftritt. Benutzt man eine solche Pastille längere Zeit, so dass sie mit Silbereinlagerungen reichlich durchsetzt ist, so findet man dann schon bei Zimmertemperatur bedeutendere Gegenkräfte nach Stromdurchgang, und bei tiefer Temperatur, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem abgeladenen Anion und dem Silber klein und deshalb das Abklingen der Werte langsam ist, entstehen ausserordentlich hohe Werte, die nur langsam auf den Wert der freien Bildungsenergie des Jodsilbers aus den Elementen zurückfallen. Einige mit der Kette (3) nach längerm Stromdurchgang beobachteten Werte seien als Erläuterung angeführt:

Minuten nach Stromunterbrechung Volt gef.		0·5	1	2	12	46	105	145
Volt gef.	Zimmertemper.	0·805	0·761	0·733	0·691	—	0·673	0·673
	feste CO_2	2·665	2·375	1·963	1·237	0·965		

Die Kette wurde nach 46 Minuten langer Verfolgung bei der Temperatur der festen Kohlensäure auf Zimmertemperatur gebracht. Ihre Kraft fiel jetzt rascher und war 19 Minuten nach Entfernung aus dem Kältebade nur noch 0·695 Volt. Bei längerer Beobachtung bei Zimmertemperatur nahm sie dann mit 0·670 Volt einen Endwert an. Die Untersuchung der Systeme Silber, Jodsilber, Bromsilber, Platin lieferte ein ganz analoges Ergebnis. Bei der Temperatur der festen Kohlensäure ergab sich mit frischen Pastillen eine Minute nach Unterbrechung des polarisierenden Stroms ein Wert von 1·009 Volt, der rasch auf den der freien Bildungsenergie entsprechenden Betrag von 0·97 Volt herabfiel. Nach längerer Vorpolarisation waren die Anfangswerte der Gegenkraft 0·6 Volt höher, und das Herabfallen auf den Endwert, welcher sich identisch erwies, verlangte eine längere Zeit. Schliesslich ist noch geprüft worden, ob die Eigenart des Silbersulfats beim Studium der Kette Silber, Chlorsilber, Silbersulfat, Silber etwa einen Schluss auf die Vorgänge an der Phasengrenze gestattete. Wenn es gelungen wäre, beim Durchgang des positiven Stroms in der Richtung vom Chlorsilber zum Silbersulfat eine konstante hohe Polarisation ebenso wie in Tabelle 4 zu erhalten, so hätte man daraus schliessen können, dass sich die Grenze der beiden Silbersalze wie festes Silber verhielte. Indessen wurde dies bei der Temperatur der festen Kohlensäure in keinem Falle beobachtet. Die Frage bleibt also offen.

Die Untersuchung der Kette (1) haben wir im Rahmen dieser Versuche nicht mehr durchgeführt. Indessen ist wohl aus dem Vorstehenden klar, dass die Polarisierbarkeit der Grenze zweier festen Salze mit verschiedenem Kation, welche bei dieser Kette im Gegensatz zu den hier studierten Fällen in Betracht kommt, nicht ausgeschlossen ist, dass aber wegen der durch die Silberfäden bedingten Verwicklungen, welche schon vor Jahren im hiesigen Institut im unmittelbaren Anschluss an die Habersche Veröffentlichung über die festen Ketten erkannt wurden[1]), ein Beweis nur schwierig zu führen ist.

Als wesentliches Ergebnis der voranstehenden Untersuchung dürfte die Einsicht zu betrachten sein, dass feste Silbersalze an einer Silberanode eine mit fallender Temperatur stark zunehmende Polarisierbarkeit aufweisen, welche im Falle des Silbersulfats bei der Temperatur der festen Kohlensäure so weit geht, dass sich die Silberanode wie eine solche aus Platin oder Graphit verhält. Das Erzeugnis des Stromflusses an der Anode ist nicht näher untersucht worden, doch lässt sich vermuten, dass vielleicht überschwefelsaures Silber entsteht. Mit der Vor-

[1]) Vgl. dazu auch Le Blanc u. Kerschbaum, Z. f. Elektroch. 16, 680 (1910).

stellung, dass der primäre Anodenvorgang in der Bildung von Silberionen aus Silbermetall besteht, erscheint das Ergebnis nicht vereinbar. Man muss vielmehr schliessen, dass der Übergang des Stroms vom festen Elektrolyten zur Anode lediglich durch Abführung von Elektronen unter Entstehung oxydierender Stoffe (Silberpersulfat aus Silbersulfat, Halogen aus Halogenion) bewirkt wird. Diese Oxydationsmittel greifen dann in sekundärer, durch starke Abkühlung lähmbarer Reaktion das metallische Silber an. Dieser Mechanismus des Stromdurchgangs ist vollkommen übereinstimmend mit demjenigen, den wir bei der unselbständigen Strömung in Gasen beobachten. Der Schluss liegt nahe, dass bei wässerigen Lösungen und Schmelzen, also allgemein beim Übertritt des Stroms aus einem Elektrolyten in eine Anode, das gleiche gilt. Die Unpolarisierbarkeit, welche umkehrbare Metallelektroden bei schwachen Strömen in starken Lösungen ihrer Salze aufweisen, und die Möglichkeit, ihre Polarisierbarkeit bei starkem Strome ausschliesslich auf die Diffusionsverhältnisse im Elektrolyten zurückzuführen, würden dann als Zeugnisse dafür zu betrachten zu sein, dass das abgeladene Ion in Gegenwart des Lösungsmittels ungemein schnell mit dem Metall reagiert. Die thermodynamische Beziehung zwischen der Konzentration der Metallionen und der Kraft an der Einzelelektrode und die Reststromgleichungen bleiben durch diese Auffassung vom Mechanismus des anodischen Entladungsvorgangs unberührt. Für das Gebiet der Passivität aber, welches zu den verworrensten Teilen unseres Fachs zählt, würde ein erheblicher Gewinn entstehen, wenn für den Mechanismus des anodischen Vorgangs die einheitliche Auffassung angenommen würde, dass bei den Elektrolyten wie bei den ionisierten Gasen der primäre Vorgang immer in der Abladung der Anionen besteht. Um den Mechanismus eines Vorgangs zu erkennen, muss man ihn bekanntlich immer unter Bedingungen ablaufen lassen, unter denen er nicht seine günstigste Geschwindigkeit hat, weil sich die Zwischenglieder sonst der Beobachtung entziehen. Solche geeignete Bedingungen für geringe Reaktionsgeschwindigkeit scheinen bei festen, insbesondere tiefgekühlten Elektrolyten verwirklicht. Indessen wird es natürlich weiterer Untersuchungen auf diesem Gebiete bedürfen, um diese weitgehenden Folgerungen aus diesen ersten Beobachtungen als gesichert erscheinen zu lassen.

Nachschrift.

Es ist leicht zu sehen, dass der ungemein wichtige isotherme Zusammenhang zwischen der Änderung der Kationenkonzentration und

der Änderung der elektromotorischen Kraft an der Einzelelektrode, den die Nernstsche Formel ausspricht, durch die veränderte Auffassung vom Mechanismus der anodischen Polarisation nicht modifiziert wird. Aber die Anschaulichkeit des Bilds von dem Zusammengreifen einer elektrolytischen Lösungstension mit dem osmotischen Druck der Ionen erfährt eine Einbusse. Diesem Nachteil entgeht man z. B. auf folgendem Wege. Man nimmt zunächst mit Herrn Richardson an, dass jedem Stoffe ein Elektronendampfdruck zukommt. Die Beziehung zwischen dem Dampfdruck der Elektronen über einer Phase und der in ihr bestehenden Konzentration an freien negativen Elektronen stellt man nach dem von Nernst gegebenen Vorbilde mittels Verteilungskoeffizienten dar. In der Lösung eines binären Metallsalzes mit dem Kation $M_1^{\cdot}$ und dem Anion $S_1^{\cdot}$ bestehen dann die beiden Gleichgewichte:

$$M_1^{\cdot} + \Theta_1 \leftrightarrows M_1,$$
$$S_1^{\cdot} \rightleftarrows S_1 + \Theta_1,$$

während das als Salz gelöste Metall, welches wir in die Lösung eintauchen, durch das in ihm bestehende Gleichgewicht:

$$M_2^{\cdot} + \Theta_2 \rightleftarrows M_2$$

gekennzeichnet ist. M_1 und M_2 sind durch die Bedingung verbunden, dass die Lösung an dem gespülten Metall gesättigt ist. Das Produkt $C_{M_1^{\cdot}} \,.\, C_{\Theta_1}$ ist also isotherm konstant. Führt man mit Hilfe dieses konstanten Produkts die Konzentration der freien Elektronen für die Konzentration der positiven Metallionen in die Nernstsche Formel ein, so erscheint darin statt des Lösungsdrucks des Metalls eine Grösse, die man als die Übergangstension der Elektronen vom Metall in die Metallsalzlösung bezeichnen kann. Auf diese Weise lässt sich das Bild von den zwei Druckkräften, von denen die eine aus dem Metall in die Lösung, die andere aus der Lösung in das Metall gerichtet ist unverändert erhalten. Nur erscheinen jetzt die Elektronen als das unter der Wirkung dieser Kräfte hin und herspielende Gebilde.

Über die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus kryoskopischen Messungen.

Von

J. B. Goebel.

(Eingegangen am 14. 9. 11.)

Im folgenden soll die für wässerige Lösungen geltende Gleichung[1]):

$$c_r = 0{\cdot}705 \overset{10}{\log}(1 + \Delta) + 0{\cdot}24\,\Delta + 0{\cdot}004\,\Delta^2, \tag{1}$$

in welcher c_r die Konzentration nach dem Lösungsvorgang, Δ die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, auf solche binäre und ternäre Elektrolyte angewendet werden, bei welchen der Lösungsvorgang durch Polymerisation kompliziert wird.

Binäre Elektrolyte.

Wir setzen zunächst voraus, dass ausser dem Zerfall in die Ionen auch Bildung von Doppelmolekülen eintrete, nach dem Schema:

$$\underset{(c_1)}{C_2H_4O_2} = \underset{(c_2)}{C_2H_3O_2'} + \underset{(c_2)}{H^{\cdot}}$$

$$\underset{(c_1)}{2\,C_2H_4O_2} = \underset{(c_3)}{(C_2H_4O_2)_2}.$$

Dann haben wir die Gleichungen:

$$c = c_1 + c_2 + 2\,c_3, \tag{2}$$

$$c_r = c_1 + 2\,c_2 + c_3, \tag{3}$$

$$\frac{c_2^2}{c_1} = k_1, \tag{4}$$

$$\frac{c_1^2}{c_3} = k_2, \tag{5}$$

worin k_1 und k_2 die bezüglichen Gleichgewichtskonstanten bedeuten.

Durch Elimination von c_3 aus (2) und (3) und mit Verwendung von (4) findet man:

$$c_2 = -\,{}^3/_2\,k_1 + \sqrt{{}^9/_4\,k_1^2 + k_1\,(2\,c_r - c)}. \tag{6}$$

Stark polymerisiert sind bekanntlich die organischen Säuren, und die associierten Moleküle bleiben je nach dem Charakter des Lösungs-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 653 (1910).

mittels auch in der Lösung mehr oder weniger erhalten. Gerade für die organischen Säuren ist aber, seit Ostwalds grundlegenden Bestimmungen, die Affinitätskonstante in vielen Fällen bekannt, und wenn in solchen Fällen auch Gefrierpunktsbestimmungen vorliegen, so können nach (1) und (6) die Ionenkonzentration c_2, nach (4), (2) und (5) die Grössen c_1, c_3 und k_2 leicht berechnet werden.

Wir haben diese Berechnungen zunächst für Zitronensäure, Weinsäure und Oxalsäure durchgeführt. Solche zweibasischen Säuren kann man innerhalb eines gewissen Intervalls als binäre Elektrolyte betrachten, indem innerhalb desselben die Abspaltung eines Wasserstoffatoms bei weitem überwiegend ist, und es können die für binäre Elektrolyte geltenden Gleichungen ohne weiteres angewendet werden. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Zitronensäure (Loomis)[1].

$k_1 = 0.00074.$

c	Δ	c_r nach (1)	c_2 H	c_1 $C_6H_8O_7$	c_3 $(C_6H_8O_7)_2$	k_2
0·0499	0·1029	0·0547	0·00562	0·0427	0·00084	2·17
0·0998	0·1999	0·1039	0·00790	0·0844	0·00375	1·90
0·1997	0·3978	0·1986	0·01103	0·1645	0·01209	2·25

Weinsäure (Loomis)[1].

$k_1 = 0.00097.$

c	Δ	c_r nach (1)	c_2 H	c_1 $C_4H_6O_6$	c_3 $(C_4H_6O_6)_2$	k_2
0·0499	0·1042	0·0554	0·00637	0·0418	0·00084	2·08
0·0997	0·2018	0·1049	0·00899	0·0832	0·00375	1·87
0·1994	0·3993	0·1993	0·01253	0·1618	0·01251	2·10

Oxalsäure (Loomis)[1].

$k_1 = 0.048.$

c	Δ	c_r nach (1)	c_2 H	c_1 $(COOH)_2$	c_3 $(COOH)_4$	k_2
0·05	0·1519	0·0799	0·0302	0·0190	0·00038	0·95
0·10	0·2848	0·1454	0·0478	0·0475	0·00236	0·96
0·20	0·5329	0·2598	0·0713	0·1058	0·01147	0·98

Für Zitronensäure ist nach Walker $k_1 = 0.00080$. Bei den hier ausgeführten Rechnungen wurde der annähernd gleiche Wert $k_1 = 0.00074$ verwendet. Für Weinsäure ist nach Ostwald $k_1 = 0.00097$, welcher Wert direkt bei den Rechnungen verwertet werden konnte. Die Affi-

[1]) Ann. d. Phys. [4] **60**, 540 (1897).

nitätskonstante für Oxalsäure schätzt Ostwald auf ca. 0·10, Salm gibt 0·09, Berthelot 0·06 an. Bei den Rechnungen erhielten wir gute Resultate für $k_1 = 0{\cdot}048$.

Etwas eingehender untersuchten wir die hier in Rede stehenden Verhältnisse mit Hinsicht auf Essigsäure, bei welcher nach allen Forschern eine ausgesprochene Tendenz zur Polymerisierung in Lösungen vorliegt. In Benzol als Lösungsmittel ergibt sich nach Beckmann mit 22·8 % Essigsäure eine Gefrierpunktserniedrigung, welche dem Molekulargewicht 153 entspricht statt 60, also zwischen den Molekulargewichten von $(C_2H_4O_2)_2$ und $(C_2H_4O_2)_3$. Man darf also erwarten, dass auch in Wasser Polymerisierung in ähnlicher Weise, wenn auch in erheblich geringerm Grade eintritt.

Berücksichtigen wir mit Hinsicht auf wässerige Essigsäurelösungen ausser der elektrolytischen Dissociation die Bildung von Doppel- und dreifachen Molekülen, so haben wir das folgende Reaktionsgleichungsschema:

$$\underset{(c_1)}{C_2H_4O_2} = \underset{(c_2)}{C_2H_3O_2'} + \underset{(c_2)}{H^{\cdot}},$$

$$2\,\underset{(c_1)}{C_2H_4O_2} = \underset{(c_3)}{(C_2H_4O_2)_2},$$

$$3\,\underset{(c_1)}{C_2H_4O_2} = \underset{(c_4)}{(C_2H_4O_2)_3}.$$

Die zugehörigen Gleichungen sind die folgenden:

$$c = c_1 + c_2 + 2c_3 + 3c_4, \tag{7}$$

$$c_r = c_1 + 2c_2 + c_3 + c_4, \tag{8}$$

$$\frac{c_2^2}{c_1} = k_1, \quad (9) \qquad \frac{c_1^2}{c_3} = k_2, \quad (10) \qquad \frac{c_1^3}{c_4} = k_3. \quad (11)$$

Durch Elimination von c_3 aus (7) und (8) und mit Verwendung von (9) erhält man:

$$c_2 = -\,{}^3/_2 k_1 + \sqrt{{}^9/_4 k_1^2 + k_1(2c_r - c + c_4)}. \tag{12}$$

Die Konzentration c_4 der dreifachen Moleküle wird gegenüber der Differenz $2c_r - c$ klein ausfallen, und man kann zur erstmaligen annähernden Berechnung von c_2 die Grösse $c_4 = 0$ setzen. Dann kann man aus der (mit (6) identischen) Gleichung:

$$c_2' = -\,{}^3/_2 k_1 + \sqrt{{}^9/_4 k_1^2 + k_1(2c_r - c)}$$

einen Näherungswert c_2' berechnen, welcher offenbar etwas kleiner ausfallen wird als der richtige Wert c_2. Den so ermittelten Wert c_2' kann man weiter zur annähernden Berechnung von c_1 verwenden. Man erhält nach (9) einen Näherungswert c_1' aus:

$$c_1' = \frac{c_2'^2}{k_1},$$

welcher, da c_2' etwas zu klein ist, ebenfalls etwas kleiner als der richtige Wert c_1 sein wird. Sodann findet man noch nach (7) (mit $c_4 = 0$) einen Näherungswert:

$$c_3' = {}^1/_2(c - c_1' - c_2'),$$

welcher gegenüber dem richtigen Wert c_3 etwas zu gross sein wird. Man gelangt so schliesslich nach (10) zu einem Näherungswerte:

$$k_2' = \frac{c_1' \text{ (zu klein)}}{c_3' \text{ (zu gross)}},$$

welcher gegenüber der richtigen Konstanten k_2 etwas zu klein sein muss.

Wenn man also für eine ganze Reihe von beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen Δ nach dieser Methode die Werte k_2' berechnet, so muss der richtige Wert k_2 etwas grösser sein als der grösste so gefundene Wert k_2'. Der richtige Wert k_2 kann aber nur wenig grösser sein als der grösste Wert k_2', und zwar deshalb, weil für die verdünntern Lösungen die Bedingung $c_4 = 0$ nahezu erfüllt sein wird.

Wir haben diese Rechnungen für eine Reihe von Gefrierpunktsbestimmungen von Loomis und Roth durchgeführt.

Essigsäure.

$k_1 = 0.000018$.

c	Δ	c_r nach (1)	c_2' H	c_1' $C_2H_4O_2$	c_3' $(C_2H_4O_2)_2$	k_2'	Beobachter
0·05	0·0928	0·0495	0·00091	0·0463	0·0014	1·53	*Loomis*[1])
0·10	0·1860	0·0970	0·00127	0·0903	0·0042	1·94	"
0·20	0·3732	0·1872	0·00175	0·1692	0·0145	1·97	"
0·30	0·5629	0·2731	0·00208	0·2403	0·0288	2·05	"
0·4032	0·7562	0·3562	0·00233	0·3021	0·0494	1·85	*Roth*[2])
0·50	0·9378	0·4311	0·00253	0·3546	0·0714	1·76	*Loomis*
1·00	1·886	0·7786	0·00314	0·5478	0·2246	1·34	"
1·092	2·0881	0·8638	0·00336	0·6257	0·3145	1·24	*Roth*

Wie man sieht, hält sich k_2' für die verdünntern Lösungen (abgesehen von der ersten, für welche kleine Änderungen von Δ schon verhältnissmässig grosse Änderungen von k_2' hervorrufen) ganz in der Nähe von 2. Der richtige Wert k_2 kann nicht weit von 2 entfernt sein, er muss aber grösser sein als der grösste Wert k_2' (2·05). Wir wählten für die weitern Rechnungen:

$$k_2 = 2{\cdot}2.$$

---

[1]) Ann. d. Phys. [3] **60**, 540 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 556 (1903).

Nun ist die Auffindung der Konstanten k_3, welche dem Gleichgewicht zwischen den ein- und dreifachen Molekülen entspricht, nicht mehr schwierig. Man eliminiert aus den Gleichungen (7) und (8) die Grösse c_4 und erhält mit Verwendung von (9) und (10) die Beziehung:

$$\frac{1}{k_1 k_2} c_2^4 + 2 c_2^2 + 5 k_1 c_2 = k_1 (3 c_r - c). \tag{13}$$

Aus dieser Gleichung kann man, da k_1 und k_2 bekannt sind, c_2 für jede Konzentration berechnen. Alsdann findet man aber auch leicht c_1, c_3, c_4 und k_3 mittels der Gleichungen (9), (10), (7) und (11).

Man wird diese Gleichungen nur für eine der stärkern Konzentrationen zur Anwendung bringen, da für die verdünntern Lösungen c_4 sehr klein ist, und infolgedessen k_3 nur ungenau bestimmt werden könnte.

Wir legen der Rechnung die Konzentration:

$$c = 0{\cdot}50$$

zugrunde und haben dann die Zahlen:

$$k_1 = 0{\cdot}000018, \quad k_2 = 2{\cdot}2, \quad c_r = 0{\cdot}4311, \quad 3c_3 - c = 0{\cdot}7933.$$

Die Bestimmungsgleichung (13) wird daher:

$$\frac{c_2^4}{0{\cdot}0000396} + 2 c_2^2 + 0{\cdot}00009\, c_2 = 0{\cdot}00001428.$$

Aus derselben findet man:

$$c_2 = 0{\cdot}002549,$$

und weiter:

$$c_1 = 0{\cdot}3609, \quad c_3 = 0{\cdot}0592, \quad c_4 = 0{\cdot}00602, \quad k_3 = 7{\cdot}8.$$

Wir sind jetzt im Besitze der drei Konstanten k_1, k_2, k_3 und können mittels der Gleichung (7) und der drei aus dem Gesetze der chemischen Massenwirkung folgenden Gleichungen (9) bis (11) für jede Konzentration c die Konzentrationen sämtlicher, nach unsern Voraussetzungen in der Lösung bestehenden Molekülarten berechnen.

Mit Hilfe von Gleichung (8) ergibt sich dann auch c_r. Es lässt sich also bei dem hier angedeuteten Rechnungsgange für jede Konzentration c [mittels umgekehrter Anwendung der Gleichung (1)] die zugehörige Gefrierpunktserniedrigung vorausberechnen.

Folgende Methode ist bei diesen Rechnungen empfehlenswert. Aus den Gleichungen (7), (9), (10) und (11) ergibt sich leicht die Beziehung:

$$c_1 + \sqrt{k_1 c_1} + \frac{2}{k_2} c_1^2 + \frac{3}{k_3} c_1^3 = c, \tag{14}$$

eine Gleichung sechsten Grades in c_1. Da wir aber aus der vorigen Tabelle für eine Reihe von Werten c Annäherungswerte c_1' kennen, bzw. solche durch Interpolation ermitteln können, so ist die Anwendung

dieser Gleichung nicht besonders schwierig. Es entspreche nach der vorigen Tabelle der Konzentration c der Näherungswert c_1'. Dann kann man den richtigen Wert c_1 setzen:

$$c_1 = c_1' + \varepsilon,$$

worin ε eine im Verhältnis zu c_1' kleine Grösse bedeutet.

Substituiert man in (14):

$$c_1 = c_1'\left(1 + \frac{\varepsilon}{c_1'}\right)$$

und entwickelt die einzelnen Potenzen $\left(1 + \frac{\varepsilon}{c_1'}\right)^n$, $(n = 1/2, 2, 3)$ nach dem binomischen Lehrsatz mit Vernachlässigung der höhern als der ersten Potenzen von $\frac{\varepsilon}{c_1'}$, so gelangt man schliesslich zu folgender Berechnung von c_1:

$$c_1 = c_1' + \frac{c - c'}{1 + 1/2\sqrt{\frac{k_1}{c_1'}} + \frac{4}{k_2} c_1' + \frac{c_1}{k_3} c_1'^2}, \tag{15}$$

worin abkürzend gesetzt ist:

$$c' = c_1' + \sqrt{k_1 c_1'} + \frac{2}{k_2} c_1'^2 + \frac{3}{k_3} c_1'^3.$$

Wenn Gleichung (15) in der angegebenen Weise verwendet wird, so liefert sie bereits einen Wert c_1, welcher dem richtigen Wert gleich oder nahezu gleich ist. Ergibt die Probe nach Gleichung (14) noch eine kleine Differenz, so kann man durch nochmalige Wiederholung der ganzen Rechnung c_1 aufs genaueste ermitteln.

In dieser Weise wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Konzentrationen c_1, c_2, c_3, c_4 der einzelnen Molekülarten erhalten. Mit Hilfe derselben wurde c_r und die Gefrierpunktserniedrigung Δ berechnet.

Essigsäure.

$k_1 = 0.000018$, $k_2 = 2.2$, $k_3 = 7.8$.

c	c_1 $C_2H_4O_2$	c_2 H	c_3 $(C_2H_4O_2)_2$	c_4 $(C_2H_4O_2)_3$	c_r	Δ ber.	Δ beob.	Beobachter
0.05	0.0470	0.00092	0.0010	0.00001	0.0498	0.0934	0.0928	*Loomis*
0.10	0.0910	0.00128	0.0038	0.00010	0.0974	0.1867	0.1860	„
0.20	0.1700	0.00175	0.0131	0.00063	0.1873	0.3734	0.3732	„
0.30	0.2402	0.00208	0.0262	0.00178	0.2723	0.5613	0.5629	„
0.4032	0.3052	0.00234	0.0423	0.00364	0.3559	0.7556	0.7562	*Roth*
0.50	0.3609	0.00255	0.0592	0.00603	0.4313	0.9382	0.9378	*Loomis*
1.00	0.5945	0.00327	0.1607	0.02694	0.7887	1.910	1.886	„
1.092	0.6307	0.00337	0.1808	0.03216	0.8504	2.050	2.0881	*Roth*

Die mit Anwendung des Massenwirkungsgesetzes voraus berechneten Gefrierpunktserniedrigungen stimmen also innerhalb eines weiten Konzentrationsintervalls fast genau mit den beobachteten Erniedrigungen überein.

Schliesslich seien die für die verschiedenen organischen Säuren berechneten Gleichgewichtskonstanten hier nochmals zusammengestellt:

	Gleichgewichtskonstanten		
	k_1	k_2	k_3
Essigsäure	0·000018	2·2	7·8
Zitronensäure	0·00074	2·1	
Weinsäure	0·00097	2·1	
Oxalsäure	0·048	0·96	

Ternäre Elektrolyte.

Wenn wir die Bildung von Doppelmolekülen berücksichtigen, so haben wir hier Reaktionsgleichungen nach folgendem Schema:

$$\underset{(c_1)}{Na_2SO_4} = \underset{(c_3)}{NaSO_4'} + \underset{(c_2)}{Na^{\cdot}}$$

$$\underset{(c_3)}{NaSO_4'} = \underset{(c_4)}{SO_4''} + \underset{(c_2)}{Na^{\cdot}}$$

$$\underset{(c_1)}{2\,Na_2SO_4} = \underset{(c_5)}{(Na_2SO_4)_2}$$

und demnach die Gleichungen:

$$c = c_1 + c_3 + c_4 + 2c_5, \tag{16}$$

$$c_r = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5, \tag{17}$$

$$c_2 = c_3 + 2c_4, \tag{18}$$

$$\frac{c_2\,c_3}{c_1} = k_1, \quad (19) \qquad \frac{c_2\,c_4}{c_3} = k_2, \quad (20) \qquad \frac{c_1^2}{c_5} = k_3. \quad (21)$$

Der Ideengang bei der Auflösung dieser Gleichungen darf wohl in vielen Fällen ein ganz ähnlicher sein wie beim Beispiel „Essigsäure“. Wir nahmen als wahrscheinlich an, dass die Konzentration c_5 der Doppelmoleküle wenigstens bei den verdünntern Lösungen gegenüber den übrigen Konzentrationen sehr klein sei und bei einer annähernden Rechnung vernachlässigt werden könne. Setzen wir aber $c_5 = 0$, so geht das Gleichungssystem in das bereits früher (Bd. 71, S. 659) behandelte über, und man kann, wie dort ausführlich gezeigt wurde, aus zwei Konzentrationen c und c' und deren Gefrierpunktserniedrigungen Δ und Δ' die Gleichgewichtskonstanten k_1 und k_2 berechnen. Wenn auch nicht zu erwarten ist, dass die so berechneten

Zahlen k_1 und k_2 den zu stellenden Anforderungen genügen, so gewinnt man doch durch eine solche erstmalige Berechnung einen gewissen Anhalt in betreff der Grössenordnung der beiden Zahlen. Hierdurch werden, wie aus der folgenden Darlegung zu erkennen ist, die weitern Schritte ungemein erleichtert.

Als erstes Beispiel wählten wir eine Beobachtungsreihe von Loomis betreffend Natriumsulfat. Es wurden zunächst die in der folgenden Tabelle enthaltenen Konzentrationen $c = 0{\cdot}20$ und $c' = 0{\cdot}02$ mit ihren Gefrierpunktserniedrigungen $\Delta = 0{\cdot}8141$ und $\Delta' = 0{\cdot}0974$ der Rechnung zugrunde gelegt, und es ergab sich:

$$k_1 = 0{\cdot}36\,, \quad k_2 = 0{\cdot}058\,.$$

Sodann wurde — bei konstant angenommenen $k_1 = 0{\cdot}36$ — die Prüfung der Konstanz von k_2 vorgenommen [frühere Gleichung (13)].

Diese Prüfung fällt, wie aus Spalte 5 der folgenden Tabelle ersichtlich ist, nicht befriedigend aus.

Natriumsulfat (Loomis)[1].

1	2	3	4	5	6	7
c	Δ	c_r	c_2		k_2	
		nach (1)		$k_1 = 0{\cdot}36$	$k_1 = 0{\cdot}60$	$k_1 = 0{\cdot}75$
0·01	0·0509	0·0274	0·0174	0·056	0·054	0·053
0·02	0·0974	0·0519	0·0319	0·058	0·053	0·052
0·05	0·2297	0·1186	0·0687	0·069	0·058	0·054
0·10	0·4340	0·2153	0·1153	0·071	0·051	0·045
0·20	0·8141	0·3804	0·1804	0·058	0·029	0·020
0·30	1·1604	0·5197	0·2197	0·031	0·018	0·014

Es wurden deshalb nach dem frühern Verfahren noch zwei weitere Zahlenreihen k_2 berechnet, und zwar in der Weise, dass:

im einen Falle (Spalte 6) k_1 konstant und gleich 0·60,
im andern Falle (Spalte 7) k_1 konstant und gleich 0·75

angenommen wurde. Die Resultate, Spalte 6, befriedigen am meisten. Für die verdünntern Lösungen hält sich k_2 nahezu konstant, nur für die beiden stärkern Konzentrationen sinkt der Wert k_2 beträchtlich herab. Dieses Abfallen des Koeffizienten k_2 lässt sich, wie die weitere Rechnung ergibt, durch eine mit der Konzentration $c = 0{\cdot}10$ eintretende, stets grösser werdende Doppelmolekülbildung erklären.

Wir nehmen jetzt nach Spalte 6:

$$k_1 = 0{\cdot}60 \quad \text{und} \quad k_2 = 0{\cdot}056 \text{ (Mittelwert)}$$

als bekannt an und suchen, aus den allgemeinen Gleichungen (16) bis

[1]) Ann d. Phys. [3] 57, 503 (1896).

(21) eine Beziehung zu gewinnen, in welcher nur die bekannten Grössen k_1, k_2, c_r und c und als einzige Unbekannte c_2 vorkommt.

Durch Elimination von c_5, c_4 und c_3 aus den Gleichungen (16), (17), (19) und (20) gelangt man zu der Beziehung:

$$c_1 = \frac{(2c_r - c - 2c_2)\,c_2^2}{c_2^2 + k_1 c_2 + k_1 k_2}, \tag{22}$$

und durch Elimination derselben Grössen aus den Gleichungen (18), (19) und (20) entsteht die Relation:

$$c_1 = \frac{c_2^3}{k_1(c_2 + 2k_2)}. \tag{23}$$

Durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für c_1 gelangt man schliesslich zur Gleichung:

$$c_2^3 + 3k_1 c_2^2 - k_1(2c_r - c - 5k_2)\,c_2 = 2k_1 k_2 (2c_r - c). \tag{24}$$

Mittels dieser kubischen Gleichung lässt sich nunmehr für jede Konzentration c der zugehörige Wert c_2 berechnen. Nach (23) erhält man dann c_1, nach (19) c_3, nach (20) c_4 und nach (21) k_3. Führt man diese Rechnungen für die drei grössern Werte von c durch, so erhält man die folgenden Resultate:

Natriumsulfat.

$k_1 = 0{\cdot}60, \quad k_2 = 0{\cdot}056.$

c	c_r	c_2 Na	c_1 Na_2SO_4	c_3 $NaSO_4$	c_4 SO_4	c_5 $(Na_2SO_4)_2$	k_3
0·10	0·2153	0·1159	0·01138	0·0589	0·02847	0·00062	0·209
0·20	0·3804	0·1865	0·03621	0·1165	0·03498	0·00616	0·213
0·30	0·5197	0·2378	0·06403	0·1616	0·03804	0·0182	0·225

Man erhält also in Anbetracht des ziemlich komplizierten Rechnungsgangs eine sehr gute Konstanz von k_3. Es kann im Mittel:

$$k_3 = 0{\cdot}22$$

gesetzt werden. Nun sind alle Gleichgewichtskonstanten bekannt, und man kann leicht eine allgemeine Gleichung entwickeln, aus welcher man für jede Konzentration c das zugehörige c_2 berechnen kann. Aus (16), (19), (20), (21) und (23) findet man durch Elimination von c_1, c_3, c_4 und c_5:

$$\frac{c_2^6}{k_3} + k_1 c_2^4 + k_1(k_1 + 2k_2)\,c_2^3 + k_1^2(3k_2 - c)\,c_2^2 + 2k_1^2 k_2 (k_2 - 2c)\,c_2 = 4k_1^2 k_2^2 c. \tag{25}$$

Die numerische Auswertung dieser Gleichung kann genau in derselben Weise erfolgen, wie es bei Gleichung (14) gezeigt wurde. Kennt man c_2, so sind nach (23), (19), (20) und (21) auch c_1, c_3, c_4 und c_5

leicht bestimmbar. Diese Rechnungsmethode wurde zur Ermittlung der zu den drei verdünntern Lösungen ($c = 0{\cdot}01,\ 0{\cdot}02,\ 0{\cdot}05$) gehörigen Molekülkonzentrationen benutzt. Die Tabelle der Konzentrationen für Natriumsulfat konnte nach Erledigung dieser Rechnungen in folgender Weise ergänzt werden.

Natriumsulfat.

$k_1 = 0{\cdot}60, \quad k_2 = 0{\cdot}056, \quad k_3 = 0{\cdot}22.$

c	c_2 Na	c_1 Na_2SO_4	c_3 $NaSO_4$	c_4 SO_4	c_5 $(Na_2SO_4)_2$	k_3	Λ ber.	Λ beob.
	nach (25)							
0·01	0·01737	0·000069	0·0024	0·00774	0·000000022	0·220	97·8	96·8
0·02	0·03209	0·000382	0·0071	0·01247	0·00000066	0·220	92·8	91·9
0·05	0·06822	0·002937	0·0258	0·02120	0·000039	0·220	84·7	83·9
	nach (24)							
0·10	0·1159	0·01138	0·0589	0·02847	0·00062	0·209	78·1	78·4
0·20	0·1865	0·03621	0·1165	0·03498	0·00616	0·213	71·3	71·4
0·30	0·2378	0·06403	0·1616	0·03804	0·0182	0·225	67·3	66·6

Von besonderm Interesse ist es, zu prüfen, mit welchem Grade von Annäherung sich mit Verwendung der Konstanten k_1 und k_2 nach den schon früher für ternäre Elektrolyte gefundenen Formeln die molekularen Leitfähigkeiten Λ berechnen lassen.

Zur Berechnung von Λ diente die Gleichung:

$$\Lambda = \Lambda_2 - \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{(1 + 38 k_1 k_2)(1 + c_2)}\ [1],$$

worin zu setzen ist (Λ_0 = molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung):

$$\Lambda_1 = \Lambda_0 \frac{c_2}{2c} \quad \text{und:} \quad \Lambda_2 = \Lambda_0 - 4{\cdot}8 \sqrt{\Lambda_0} \sqrt[3]{c_2}.$$

Für Natriumsulfat ist zu setzen:

$$\Lambda_0 = 111{\cdot}5, \quad k_1 k_2 = 0{\cdot}6 \,.\, 0{\cdot}056 = 0{\cdot}0336,$$

so dass man hat:

$$\Lambda = \Lambda_2 - \frac{0{\cdot}44}{1 + c_2}(\Lambda_2 - \Lambda_1),$$

worin:

$$\Lambda_1 = 111{\cdot}5 \frac{c_2}{2c} \quad \text{und:} \quad \Lambda_2 = 111{\cdot}5 - 50{\cdot}7 \sqrt[3]{c_2}.$$

Die nach diesen Gleichungen berechneten Werte Λ sind in der obigen Tabelle den beobachteten Werten gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung kann auch als eine Bestätigung der richtigen Wahl des Wertepaars $k_1 = 0{\cdot}06$ und $k_2 = 0{\cdot}056$ angesehen werden.

Genau in derselben Weise wurden auch Rechnungen für Kalium-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 665 (1910).

sulfat durchgeführt. Die Schlussergebnisse dieser Berechnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Kaliumsulfat (Loomis)[1].

$k_1 = 1{\cdot}0 \quad k_2 = 0{\cdot}04, \quad k_3 = 0{\cdot}09.$

c	$\varDelta$	c_2 K	c_1 K_2SO_4	c_3 KSO_4	c_4 SO_4	c_5 $(K_2SO_4)_2$	k_3	$\varDelta$ ber.	$\varDelta$ beob.
		nach (25)						($\varDelta_0 = 132{\cdot}5$)	
0·01	0·0492	0·0169	0·00005	0·0030	0·0070	0·00000003	0·090	115·9	115·8
0·02	0·0952	0·0307	0·00027	0·0087	0·0110	0·0000008	0·090	110·0	110·4
0·05	0·2271	0·0661	0·00198	0·0299	0·0181	0·000044	0·090	101·7	101·9
		nach (24)							
0·10	0·4317	0·1147	0·00775	0·0676	0·0236	0·00056	0·107	95·0	94·9
0·20	0·8134	0·1878	0·02473	0·1317	0·0281	0·00777	0·079	87·8	87·8
0·30	1·1672	0·2435	0·04463	0·1833	0·0301	0·0210	0·095	83·8	(83·8)

Als Mittelwerte können angenommen werden:

	k_1	k_2	k_3
für Natriumsulfat	0·60	0·056	0·22
für Kaliumsulfat	1·00	0·040	0·09

Zusammenfassung.

Die für wässerige Lösungen geltende Gleichung:

$$c_r = 0{\cdot}705 \overset{10}{\log}(1 + \varDelta) + 0{\cdot}24\varDelta + 0{\cdot}004\varDelta^2$$

(c_r = Konzentration nach dem Lösungsvorgang, $\varDelta$ = Gefrierpunktserniedrigung) wurde auf solche binäre und ternäre Elektrolyte angewandt, bei welchen eine merkliche Polymerisation schon in verdünntern Lösungen erwartet werden kann.

Mit Hilfe der nach obiger Gleichung ermittelten Konzentration c_r und der für die betreffende Reaktion geltenden Gleichungen lassen sich die Konzentrationen aller übrigen Molekülarten, insbesondere die Konzentrationen der Doppel-, bzw. der dreifachen Moleküle so berechnen, dass allen Forderungen des Gesetzes der chemischen Massenwirkung genügt wird. In allen Fällen treten, der allgemeinen Annahme entsprechend, mit steigender Gesamtkonzentration c auch die einzelnen Komplexarten stetig zunehmend auf.

Es ist bei diesen Rechnungen von Vorteil, dass man nicht mit den allerverdünntesten Lösungen zu rechnen braucht, bei welchen schon sehr kleine Beobachtungsfehler zu irreführenden Resultaten führen können, sondern, dass gerade die weniger verdünnten Lösungen zu den Zwecken der Ermittlungen geeignet erscheinen.

[1]) Ann. d. Phys. [3] 57, 503 (1896).

Mainz, im August 1911.

Bücherschau.

Stöchiometrie. Grundzüge der Lehre von den chemischen Berechnungen von G. Bornemann. VIII + 192 S. Leipzig, S. Hirzel, 1909. Preis geb. M. 4.—.

Dies ist ein chemisches Rechenbuch, das eine grosse Anzahl Aufgaben und durchgerechneter Beispiele enthält, die den Zweck haben, dem Schüler die sachgemässe Handhabe der chemischen Begriffe und Beziehungen geläufig zu machen. Zweifellos ist dies Verfahren sehr nützlich und steht z. B. auch in den amerikanischen Schulen, die ja in allen Stücken sehr unbefangen zu experimentieren gewöhnt sind, in ausgedehntem Gebrauch. So wird man dem vorliegenden Büchlein gern eine möglichst weite Anwendung wünschen. Der Inhalt gibt, soweit sich der Berichterstatter umgesehen hat, zu keinen besondern Bemerkungen Anlass. Nur darf man zweifeln, ob S. 54 die Erörterungen über die Gründe für und wider die Wahl $O = 16$ in dies elementare Schulbuch gehören. Vermutlich hat der Verfasser keinen andern Ort gefunden, sich die Angelegenheit vom Herzen zu drücken; dann aber wäre die Vorrede die bessere Stelle gewesen. *W. O.*

Photochemie von J. Plotnikow. VII + 182 S. Halle a. S., W. Knapp, 1910. Preis M. 7.50.

Es ist nicht ganz leicht, dieses Buch zu kennzeichnen. Für eine populäre Darstellung, an die man bei der Lebhaftigkeit des Stils denken könnte (die Einleitung wird durch einen altägyptischen Hymnus an Ammon-Ra, den Sonnengott gebildet) gehen die gemachten physikalischen und mathematischen Voraussetzungen zu weit, für ein Lehrbuch ist die Darstellung zu kurz, da sie nicht sowohl entwickelnd vorgeht, sondern meist nur Ergebnisse berichtet. So wird man sich am ehesten vorstellen, dass es sich um die Vorlesung eines Privatdozenten handelt, der einem fachmässig ausgebildeten Studentenkolleg eine Übersicht über sein Spezialgebiet gibt und dabei von der gewöhnlichen Sorge des Privatdozenten geplagt wird, dass die Hörer seinen Text für zu trivial halten könnten. Der Inhalt umfasst zunächst eine Darstellung des Strahlungsgesetzes, eine Skizze der Spektroskopie und der farbigen Absorption, der Fluoreszenz und der magnetischen Drehung. Ein zweiter Teil behandelt die Lichtreaktionen und skizziert die wichtigsten Gebiete und Gesetze der photochemischen Vorgänge. Ein dritter Teil endlich beschäftigt sich mit den Leuchtreaktionen, d. h. der Emission infolge chemischer Vorgänge. Überall hat der Verfasser den neuesten Stand der Sache darzustellen sich bemüht, und man darf ihm das Zeugnis geben, dass dies ihm meist recht gut gelungen ist.

Einige sprachliche Eigentümlichkeiten wird man dem Umstande zuschreiben müssen, dass der Autor nicht in seiner Muttersprache geschrieben hat. S. 13 scheint im ersten Absatz eine Zeile ausgefallen zu sein.

Der Verfasser wünscht, durch seine Schrift vor allen Dingen das Interesse der Forscher auf das grosse und überaus wichtige Gebiet zu lenken, und er hat in der Tat ein gutes Hilfsmittel hierfür gegeben, indem er die Orientierung unter dem bereits Vorhandenen sehr erleichtert hat. Die Wichtigkeit der Sache lässt sich kaum übertreiben; wird doch nach absehbarer Zeit die ganze Menschheit

darauf angewiesen sein, die strahlende Energie der Sonne viel vollkommener als bisher auszunutzen, wenn nämlich die Vorräte an Steinkohlen anfangen, geringer zu werden. Der hierzu dienliche Apparat wird aber wahrscheinlich entweder rein photochemisch oder photoelektrochemisch sein. *W. O.*

Funktionentafeln mit Formeln und Kurven von E. Jahnke und F. Emde. XII + 176 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1909. Preis M. 6.—.

Die Autoren haben eine Anzahl in der Literatur zerstreuter Tafeln und Tabellen transzendenter Funktionen auf vier geltende Ziffern zusammengestellt, welche in erster Linie dem Ingenieur und Forscher bei seinen Arbeiten dienen sollen, dazu aber auch zweckmässiges Material für Unterricht und Übung enthalten. *W. O.*

Physical chemistry, its bearing on biology and medicine by J. C. Philip. VI + 310 S. London, E. Arnold, 1910. 7 sh. 6.

Dies ist eine Einführung in die physikalische Chemie, die in erster Linie für den Gebrauch von Studenten der Biologie und Medizin bestimmt ist, und deren Darstellung wie Stoffauswahl diesem Zwecke angepasst ist. Es besteht in Deutschland vielfach ein Vorurteil gegen eine derartige Rücksichtnahme auf besondere Bedürfnisse, und man kann nicht selten Äusserungen des Inhalts hören, dass dadurch ein enges und einseitiges Spezialistentum gefördert werde. Die Vertreter solcher Meinungen pflegen hinzuzufügen, dass allein die allgemeine Vorlesung, in der auf keine besondere Richtung Rücksicht genommen werde, die richtige Vorbereitung für den Spezialisten ist.

Dem Berichterstatter scheint, dass hier eine (natürlich unbewusste) Neigung des „leitenden" Professors, die Hörer von der spezialistischen Konkurrenz fern und in dem „grossen" Kolleg treu zu halten, das Urteil einigermassen entstellt haben mag. Sicherlich ist es für den künftigen Forscher notwendig, von den Hilfswissenschaften nicht nur den Teil zu wissen, der bereits in seiner Wissenschaft Anwendung findet, sondern auch solche Gebiete, die vielleicht künftig Anwendung finden können, d. h. alle. Aber es ist eine Sache, künftige Forscher auszubilden, und eine ganz andere Sache, künftige Praktiker zu erziehen. Hier ist eine „allgemeine" Bildung geradezu eine Einladung zu unsolider Arbeit, denn da ein mittlerer Intellekt sicher nicht alles bewältigen kann, was ihm in einer für alle bestimmten Vorlesung vorgetragen wird, so gewöhnt er sich an halbes und halbverstandenes Wissen, wie man dies ja in zahllosen Fällen mit Trauer zu beobachten Gelegenheit findet, wenn man im akademischen Leben (oder auch im wissenschaftlich-praktischen) steht. Für solche Zwecke ist eine energische Beschränkung der einzige Weg zu solidem Wissen.

Und deshalb muss man auch solche Bücher, wie das vorliegende, durchaus willkommen heissen. Die Durchsicht hat ergeben, dass die Darstellung einwandsfrei ist und auf erfreulicher Höhe steht, trotz des sehr geringen mathematischen Apparates, der mit Rücksicht auf den Leserkreis in Anwendung gelangt. *W. O.*

Über den Zusammenhang zwischen dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit und der innern Reibung.

Von

P. Walden.

(Eingegangen am 8. 9. 11.)

Im Jahre 1906 habe ich[1]) eine Untersuchung veröffentlicht, in welcher an der Hand eines ausgedehnten Beobachtungsmaterials gezeigt wurde, dass für einen gegebenen gelösten binären Elektrolyten, d. h. Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, das Produkt aus dem Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit λ_∞ und der innern Reibung η_∞ einer solchen unendlich verdünnten Lösung (bzw. des reinen Solvens) nahezu eine konstante Grösse ist, die 1. von der Natur des Solvens und 2. von der Temperatur (0 bis 25°) unabhängig ist:

$$\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = 0{\cdot}700 = \text{konst.}$$

Die Zwischenzeit hat neues experimentelles Material anderer Forscher gebracht und die Möglichkeit gegeben, diese Wechselbeziehung auch an andern Salzen sowohl in einheitlichen Solvenzien, als auch in Lösungsmittelgemischen zu prüfen.

So trifft die Regel im allgemeinen zu für Tetraäthylammoniumjodid in Gemischen von Nitrobenzol, Methyl- und Äthylalkohol (Jones und Veazey[2])), für Lithiumnitrat in Gemischen von Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol u. a. (Jones und Mahin[3])), für Salicylsäure in 80%igem Alkohol (H. Euler und B. af Ugglas[4])). So konnten Jones und Carroll[5]) auf die angenäherte Konstanz des Produkts bei KJ, NaJ u. a. in verschiedenen Alkoholen hinweisen. Anderseits wiesen Pissarjewsky und Schapowalenko[6]) nach, dass z. B. für die Salze

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 246 ff. (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 50, 55 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 404 (1909).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 500 (1909).

[5]) Harry C. Jones, Conductivity and Viscosity in mixed Solvents. Wash. 1907, S. 73.

[6]) Journ. russ. phys. Ges. **42**, 905 (1910).

$KAg(CN)_2$ und KBr je in Methyl-, bzw. Äthylalkohol jenes Produkt bei verschiedenen Temperaturen konstant ist, sowie für beide (ähnlich gebauten) Solvenzien praktisch gleich, dagegen verschieden für die Gemische der Medien; jedoch hatten Pissarjewsky und Karp[1]) schon früher gezeigt, dass für Chlornatrium das Produkt $\lambda_\infty . \eta =$ konst. ist in Wasser, glycerinwässeriger Lösung und in Mannitlösung[2]).

Schliesslich sei noch erwähnt, dass für geschmolzene Elektrolyte bereits Foussereau den Satz aufstellte, dass der elektrische Widerstand einer Schmelze proportional ihrer innern Reibung ist. Tatsächlich ist auch in mehrern Fällen für geschmolzene Salze bei verschiedenen Temperaturen: $\lambda . \eta =$ konst. gefunden worden, z. B. für Nitrate, nach Rich. Lorenz[3]). Dasselbe konstante Produkt konstatierte K. Arndt[4]) auch für gemischte Schmelzen (Borsäureanhydrid als Solvens für Natriummetaphosphat): „Immerhin lässt sich aus dem vorliegenden Material der Schluss ziehen, dass die einfache Beziehung:

$$k . \eta = \text{konst.}$$

in sehr vielen Fällen eine auffällig gute Annäherung an die Messungsergebnisse zeigt[4]).

Für die geschmolzenen Salze haben Goodwin[5]) und Mailey noch eine andere Relation zwischen Äquivalentleitfähigkeit λ und Viskosität η aufgefunden. Nimmt man die Fluidität $F = \frac{1}{\eta}$ und bezeichnet mit φ das Molekularvolumen des betreffenden geschmolzenen Salzes, dann kann $f = \frac{F}{\varphi}$ als Molekularfluidität definiert werden. Alsdann ergab sich, dass für verschiedene geschmolzene Salze, sowie deren Gemische über ein Temperaturgebiet von mehr als 100° der Quotient:

$$\frac{\text{Äquivalentleitvermögen}}{\text{Molekularfluidität}} = \frac{\lambda}{f} = \text{konst. ist.}$$

Eine umfangreiche Untersuchung von Dutoit und Duperthuis[6]) ist es, welche eine besondere Beachtung und Betrachtung verdient. Mit dem Elektrolyten Natriumjodid, NaJ, führen diese Forscher in den Solvenzien Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, sowie Aceton und Pyridin bei verschiedenen Temperaturen und den höchsten Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 258 (1908).

[2]) Vgl. auch das Verhalten von $LiNO_3$ in Pyridin—Wassergemischen: Hartley, Thomas und Applebey, Journ. Chem. Soc. **93**, 556 (1908).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3310 (1907).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2939 (1907); Z. f. Elektroch. **13**, 510 (1907).

[5]) Phys. Review XXV, Nr. 6 und XXVI, Nr. 1 (1908).

[6]) Journ. Chim. Phys. **6**, 699, 727 (1908).

dünnungen zahlreiche, sehr sorgfältige Beobachtungen aus. Indem sie anstreben, durch direkte Messungen zwischen $V = 1000$ bis 10000 bis 20000 Litern die Grenzwerte λ_∞ zu ermitteln, bilden sie alsdann hieraus mit Hilfe der entsprechenden Werte für die innere Reibung η_∞ die Produkte $\lambda_\infty . \eta_\infty$. Zur Veranschaulichung der erhaltenen Werte entlehne ich ihren Tabellen einige Daten $\lambda_\infty . \eta_\infty$ (bzw. $\mu_\infty . \eta_\infty$, da die Leitfähigkeiten in rezipr. Siemens gegeben sind):

Solvenzien	$t =$ 0°	20°	40°	50°
C_2H_5OH	0·495	0·485	0·465	0·462
C_3H_7OH	0·453	0·450	0·448	0·448
C_4H_9OH	0·441	0·422	0·414	0·412
$C_5H_{11}OH$	0·374	0·330	0·299	0·284
Aceton	0·502	0·514	0·517	—
Pyridin	0·573	0·567	0·564	0·564

Hieraus leiten die beiden Forscher den zwingenden Schluss ab, dass für einen und denselben Elektrolyten (NaJ) sowohl in jedem einzelnen Solvens das Produkt $\mu_\infty . \eta_\infty$ mit der Temperatur veränderlich ist, als auch bei gleicher Temperatur von Solvens zu Solvens einen andern Wert hat.

Hierzu ist nun folgendes zu bemerken: 1. Die Abweichungen werden um so erheblicher, je grösser die innere Reibung des betreffenden Mediums ist, je geringer die zu beobachtende spezifische (bzw. molekulare) Leitfähigkeit wird, und je geringer in der homologen Reihe die dissociierende Kraft (Diel.-Konstante) ist. In dem Masse als die Werte der Leitfähigkeit geringer werden, wächst auch der Einfluss der Eigenleitfähigkeit des Solvens und vermehrt sich die Schwierigkeit, genaue und die molekuläre Leitfähigkeit des Salzes wiedergebende Zahlen zu erhalten. 2. Das gewählte Salz NaJ ist vielleicht kein ganz geeignetes Versuchsobjekt; nicht nur ist seine Reindarstellung (in neutraler Form und in vollkommen wasserfreiem Zustande) und seine Behandlung beim Abwägen und Lösen schwierig, also mögliche Fehler nicht ausschliessend, sondern es ist zugleich ein — organischen Solvenzien gegenüber — recht unbeständiges Salz: Dafür spricht die Wärmeentwicklung beim Lösen, die Gelbfärbung beim Stehen (und zuweilen sogar Trübung), sowie die Bildung von Kristallverbindungen. 3. Dutoit und Duperthuis ermitteln die Grenzwerte μ_∞ durch direkte Beobachtung bei äusserst weit getriebenen Verdünnungen — im Gegensatz hierzu glaubte ich, diese Methode nicht benutzen zu sollen. Eigene, früher angestellte Versuche, namentlich an oxydablen Solvenzien (Alkoholen, Aldehyden), hatten mich belehrt, dass mit fortschreitender grosser

Verdünnung und bei relativ kleinen Werten der spezifischen Leitfähigkeit die Genauigkeit der Messungen derart erheblich leiden kann, dass die ermittelten molekularen Leitfähigkeitswerte mit der Verdünnung nicht nur nicht anwachsen oder konstant werden, sondern sogar abzunehmen beginnen. Hierbei zog ich von der beobachteten Leitfähigkeit der Lösung die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels ab. Infolgedessen beschränkte ich mich auf die Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ für ein relativ grosses Intervallgebiet, etwa $V = 50$ bis 2000 bis 3000 Litern; für dieses lagen viele, weit genauer bestimmbare Einzelwerte vor, aus denen alsdann durch graphische oder rechnerische Extrapolation der Grenzwert von Verdünnung zu Verdünnung ermittelt werden konnte[1]).

Es entsteht nun die Frage: Liegt das abweichende Prüfungsergebnis von Dutoit und Duperthuis, d. h. das Versagen der Regel $\lambda_\infty . \eta_\infty =$ konst., an der abweichenden Ermittlung der Grenzwerte λ_∞? Man kann jedoch die Frage auch so stellen: Ist überhaupt die von Kohlrausch für wässerige Lösungen ermittelte und von mir auf nichtwässerige Lösungsmittel übertragene Relation, dass in verdünnten Lösungen die λ_∞-Werte sich als eine lineare Funktion der Kubikwurzel aus der Konzentration c darstellen, zulässig? Gilt also überhaupt für nichtwässerige Lösungen die Gleichung:

$$\lambda = \left(\lambda_\infty - a\sqrt[3]{c}\right) = \lambda_\infty - \frac{a}{\sqrt[3]{V}},$$

also in bezug auf zwei Verdünnungen V_1 und V_2 mit λ_1 und λ_2:

$$\lambda_\infty = \frac{\lambda_2 \sqrt[3]{V_2} - \lambda_1 . \sqrt[3]{V_1}}{\sqrt[3]{V_2} - \sqrt[3]{V_1}}.$$

Man kann aber schliesslich noch die Frage aufwerfen: Hat die von mir gefundene Regelmässigkeit $\lambda_\infty . \eta_\infty =$ konst. eine theoretische Bedeutung, oder lässt sie sich aus unsern gegenwärtigen Anschauungen und Kenntnissen über die Lösungen als eine einfache Folgerung ableiten?

Es ist augenscheinlich, dass von der Beantwortung dieser Fragen unser ferneres Verhalten zu der Beziehung $\lambda_\infty . \eta_\infty =$ konst. abhängen muss. Gerade die jüngste Zeit hat nun zwei Untersuchungen gebracht, welche auf beide Fragen eine direkte Antwort geben können und damit eine, wie mir scheint, eindeutige Erledigung bringen.

Die erste Frage nach der Zulässigkeit der Kohlrauschschen

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 133 (1905).

Beziehung $\lambda = \lambda_\infty - \frac{a}{\sqrt[3]{V}}$ für nichtwässerige Lösungen hat Philip[1]) experimentell zu lösen vermocht. Mit Hilfe der beiden binären Elektrolyte KJ und $N(C_2H_5)_4J$ hat er (zusammen mit H. R. Courtman) die Lösungsmittel Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äthylmethylketon, Acetonitril und Nitromethan parallel untersucht und kommt zu dem Ergebnis, dass die erhaltenen Zahlenwerte durchaus zugunsten der Anwendbarkeit der linearen Funktion sprechen[1]): „From about $v = 50$ to $v = 2000$, the equivalent conductivity of tetraaethyammonium iodide and potassium iodide in the organic solvents employed is adequately represented by the formula: $\lambda = \lambda_\infty = a\sqrt[3]{c}$."

Die zweite Frage nach der theoretischen Deutung der Relation $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty =$ konst. hat noch unlängst R. O. Herzog[2]) beantwortet. Ausgehend von den Diffusionserscheinungen eines Stoffs, dessen Molekeln gegen die des Lösungsmittels gross sind, hatte Einstein (1906) eine Formel für die Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem hydrodynamisch wirksamen Molekularradius gegeben. Diese Gleichung ist sowohl durch Herzog, als auch The Svedberg, sowie R. Lorenz[3]) zur Berechnung der Teilchengrösse verschiedener Stoffe benutzt worden (z. B. einer Eiweiss-, einer kolloidalen Goldlösung, sowie des Ionendurchmessers der Elemente). An der Hand dieser Gleichung entwickelt nun Herzog weitere Beziehungen, die schliesslich mit der Gleichung von Nernst für die Beziehung zwischen Diffusionskoeffizienten und Ionengeschwindigkeit (u und v) kombiniert werden und die einfache Gestalt annehmen:

$$\sqrt[3]{Mv} = 1{\cdot}042 \,.\, 10^{-4} \,.\, \frac{1}{u\eta} \,. \tag{6}$$

Hierin bedeutet Mv das Molekularvolumen und u die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions, während η die Viskosität des Solvens ist. — Wenn ein und derselbe Elektrolyt in verschiedenen Medien untersucht wird, so ändert sich von Solvens zu Solvens u und η, während wir Mv — als das Volumen eines grossen Ions — praktisch als konstant annehmen können. Dann resultiert ohne weiteres unsere Beziehung:

$$(u + v) \,.\, \eta_\infty = \lambda_\infty \,.\, \eta_\infty = \left(\frac{1{\cdot}042 \,.\, 10^{-4}}{\sqrt[3]{Mv}}\right) = \text{konst.}$$

[1]) J. Ch. Philip und H. R. Courtman, Journ. Chem. Soc. 97, 1261 (1910).
[2]) Z. f. Elektroch. 16, 1003 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 73, 253 (1910); s. a. Walden, Ion I, 411 (1909).

Herzog schliesst seine Untersuchung mit den Worten: „Die ebenfalls von Walden aufgefundene Konstanz des Produkts aus Leitfähigkeit des Gelösten und Viskosität des Lösungsmittels folgt direkt aus Formel (6).“

Es ist interessant, zu konstatieren, dass schon 1908 (ausgehend von Stokes' Theorie) Hartley, Thomas und Applebey[1]) ebenfalls die Regel $\lambda_\infty . \eta_\infty =$ konst. entwickelt haben. Nach dem Stokesschen Theorem ist bei der Bewegung einer kleinen Kugel (mit dem Radius r) mit der Geschwindigkeit V in einem viskosen Medium (mit η als innerer Reibung) der Bewegungswiderstand proportional dem Produkt $\eta . r . V$; die gleichförmige Grenzgeschwindigkeit ist daher proportional $\frac{p}{r . \eta_\infty}$, wenn p eine konstant wirkende Kraft ist. Auf einen binären Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung übertragen, erhalten wir dann:

$$u = C . \frac{1}{r_a . \eta_\infty}, \quad \text{bzw.} \quad v = C . \frac{1}{r_k . \eta_\infty},$$

worin u, bzw. v die absolute Geschwindigkeit des Anions, bzw. Kations, r_a und r_k die zugehörigen Radien derselben, C eine Konstante dieser einwertigen Ionen und η_∞ die Viskosität des Solvens bedeuten. Da $\lambda_\infty = Q(u + v)$, worin Q die freigewordene Ladung des Ions bedeutet, so erhalten wir:

$$\lambda_\infty = \frac{Q . C}{\eta_\infty} . \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_k}\right).$$

Wenn r_a und r_k mit der Zusammensetzung des Solvens sich nicht verändern, dann haben wir für einen und denselben binären Elektrolyten in verschiedenen Solvenzien:

$$\underline{\lambda_\infty . \eta_\infty} = Q . C . \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_k}\right) = \underline{\text{konst.}}$$

Hartley, Thomas und Applebey deuten alsdann jede Inkonstanz dieses Produkts dahin, dass „any variation in this quantity indicates a change in the size of the solvent envelopes attached to the ions.“

Hiernach muss ohne weiteres zugestanden werden, dass 1. die von mir angewandte Extrapolationsmethode für die Grenzwerte λ_∞ der molekularen Leitfähigkeit in organischen Lösungsmethoden praktisch zu durchaus richtigen Zahlenwerten führt, und 2. dass die unter Benutzung dieser λ_∞-Werte von mir aufgefundene Regelmässigkeit:

$$\lambda_\infty . \eta_\infty = \text{konst.}$$

auch ihre theoretische Deutung und Ableitung findet.

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 555 (1908); s. a. Bousfield, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 270 (1905).

Kehren wir hiernach zu den negativen Ergebnissen von Dutoit und Duperthuis zurück. Dass bei dem von diesen Forschern untersuchten Elektrolyten NaJ die Regel nicht zutrifft, also $\lambda_\infty . \eta_\infty$ von Solvens zu Solvens einen auch mit der Temperatur veränderlichen Wert annimmt, kann dann nur an der Natur des gewählten binären Salzes oder an der Unzulänglichkeit der direkt gemessenen Grenzwerte μ_∞ liegen. Entgegen der Annahme, dass das Salz stabil ist, könnte immerhin an eine chemische Wechselwirkung derselben mit den verschiedenen Solvenzien gedacht werden; die Theorie setzt ja voraus, dass das Molekularvolumen Mv in allen Medien praktisch gleich gross bleibt, sowie dass die Molekeln des gelösten Stoffs gegenüber den Molekeln des Solvens gross sind. Gehen wir von dem Volumen der festen Substanz aus, so haben wir für NaJ das Molekularvolumen $\frac{M}{d} = \frac{150}{3 \cdot 55} = 42 \cdot 25$. Das von mir als typisch gewählte binäre Salz war Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, dessen Molekularvolumen jedoch:

$$\frac{M}{d} = \frac{257}{1 \cdot 566} = 164 \cdot 1$$

beträgt, also nahezu viermal grösser ist, daher den Forderungen der Theorie weit mehr entspricht. Zu dieser einen Ursache der Divergenz konnte noch die andere treten, die Grösse der direkt gemessenen μ_∞-Werte.

Um diese Frage aufzuklären, habe ich für mehrere der von Dutoit und Duperthuis gemessenen Lösungsmittel — ohne System — die nachstehenden, bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Beobachtungen ausgewählt und auf den Grenzwert μ_∞ umgerechnet. Die grössten Abweichungen treten gerade bei den verschiedenen homologen Alkoholen auf; hier schwankte das Produkt $\mu_\infty . \eta_\infty$ sowohl mit der Temperatur, als auch mit dem Solvens, z. B. bei 20°:

in Äthylalkohol $\mu_\infty \cdot \eta_\infty = 0 \cdot 485$,
in Amylalkohol $\mu_\infty \cdot \eta_\infty = 0 \cdot 330$. —

Bevor wir an die Erledigung dieser Aufgabe schreiten, möchte ich noch auf einen andern Umstand eingehen, nämlich auf gewisse Ausnahmen von meiner Regel.

Schon in meiner zitierten Mitteilung[1]) hatte ich selbst die Tatsache hervorgehoben, dass für Wasser und für Glykol als Solvenzien diese Regel versagt; im Gegensatz zu all den andern 29 organischen Lösungsmitteln, für welche $\lambda_\infty . \eta_\infty$ um den Mittelwert 0·700 schwankte, wies Wasser für das Produkt $\lambda_\infty . \eta_\infty = 1 \cdot 00$, Glykol sogar $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty =$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 247 (1906).

ca. 1·34 auf, also Werte, welche weit über die jener Schwankungen hinausgehen. Im Hinblick auf die grosse Zähigkeit und die kleinen λ-Werte in Glykollösungen konnte an die erschwerte, eventuell fehlerhafte Beobachtung gedacht werden; das Wasser dagegen blieb als Sondertypus, als eine Ausnahme bestehen. Seitdem ist noch ein weiterer Ausnahmefall hinzugekommen: Schmidt und Jones[1]) konnten zeigen, dass Jodkalium in Glycerin das Produkt $\lambda_\infty . \eta_\infty > 2{\cdot}1$ liefert. Wenn wir nun nach dem Gemeinsamen dieser drei abweichenden Solvenzien fragen, so ist zu konstatieren, dass sie hydroxylhaltige Körper sind, welche einen erheblichen Associationsgrad x besitzen, parallel damit sind sie ausgestattet mit grossem Binnendruck und grosser Dielektrizitätskonstante[2]). Die nachstehende Zusammenstellung wird dies illustrieren:

	Assoc.-Grad x bei 20°	Diel.-Konstante bei 20°
H_2O	3·68 *R.* u. *Sh.*	80 *Drude*
$CH_2OH.CH_2OH$	2·92 *R.* u. *Sh.*	41 *Walden*
$CH_2OHCHOH.CH_2OH$	ca. 5·9 *Kurbatoff*	16·5 (*Drude*), 56·2 (*Thuwing*).

Wenn die starke Association der Lösungsmittel in einem kausalen Zusammenhang steht mit der starken Erhöhung des Produkts $\lambda_\infty . \eta_\infty$, dann lässt sich erwarten, dass auch andere Medien mit grossem Associationsgrad x aus dem Durchschnittsschema herausfallen und Ausnahmen zu der erwähnten Regelmässigkeit darstellen werden. Es wäre demnach ein solches Verhalten vorherzusagen z. B. für folgende Solvenzien:

	Assoc.-Grad x bei 20°	Diel.-Konstante bei 20°
Formamid $(HCONH_2)_x$	6·1 (*Walden*)	> 80 (*Walden*)
Äthylencyanid $(CH_2CN.CH_2CN)_x$	7·3 (bei 80°) (*Walden*)	58·5 (bei 60°) (*Walden*)
Milchsäurenitril $\left(CH_3C{<}\begin{matrix}OH\\H\\CN\end{matrix}\right)_x$	2·21 (*Turner*)	37·7 (*Walden*)
Hydrazin $(NH_2.NH_2)_x$	5·0 (*Walden*)	53 (*Drude*)
Ameisensäure $(HCOOH)_x$	3·61 *R.* u. *Sh.*	58·5 (*Drude*)
Schwefelsäure $\left(SO_2{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)_x$	32 *R.* u. *Sh.*	> 80 (*Walden*)
Phosphorsäure $\left(PO{<}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right)_x$	—	—
Flüss. Fluorwasserstoff $(HF)_x$	—	—
Flüss. Cyanwasserstoff $(HCN)_x$	—	ca. 95 (*Schlundt*)
Salpetersäure $(HNO_3)_x$	2 *Ramsay* u. *Aston*	—

[1]) Amer. Chem. Journ. 42, 95 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 66, 406 (1909).

Dass diese Voraussetzung zutrifft, lässt sich schon jetzt an dem zwar unzulänglichen, jedoch für eine vorläufige Orientierung zulässigen Material zeigen.

Nehmen wir zuerst meine eigenen Messungen[1]) an dem Salz $N(C_2H_5)_4J$; die höchsten Werte des Produkts $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty$ gaben damals die Lösungen in:

Formamid $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty =$ ca. 0·802 (25°),

Milchsäurenitril $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty =$ 0·860 (25°).

ferner habe ich noch Äthylencyanid ergänzt und gefunden:

$$\lambda_\infty = 35{\cdot}5,\ \eta_\infty = 0{\cdot}0249,\ \text{also}\ \lambda_\infty \cdot \eta_\infty = 0{\cdot}884\ (60^0).$$

Machen wir die annähernd richtige Voraussetzung, dass die Grenzwerte λ_∞ für KCl und KJ praktisch gleich sind, dagegen für $NaCl$ um etliche Einheiten kleiner, so lassen sich noch folgende Prüfungen durchführen:

Solvens	Salz	V Verdünnung	t	Inn. Reibung η_t	λ_V	$\lambda_V \cdot \eta_\infty$
Ameisensäure	KCl	∞	25°	0·0162	65·1[2])	1·05
Hydrazin	KJ	72	25°	0·00914	118[3])	1·10
Schwefelsäure	$NaCl$	32	25°	0·1915	197[4])	37·5

Der abnorm hohe Wert in der Schwefelsäure als Solvens kann teils durch die Schwierigkeit der Messungen, teils durch stattfindende chemische Umsetzungen gedeutet werden: jedenfalls wird λ_∞ für $NaCl$ (bzw. KCl) nie $\lambda_\infty = 3 - 4$ sein, was erforderlich wäre, damit das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = 0{\cdot}7$ wird. In Ameisensäure ist ebenfalls die Ausnahme dokumentiert, da $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = 1{\cdot}05$ ist. In Hydrazin ist — trotzdem der Grenzwert λ_∞ nicht erreicht worden ist — das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = 1{\cdot}10$, in Wirklichkeit wird er noch höher sein.

Wir sehen also, dass die verschiedenen tabellierten Solvenzien den ausgesprochenen Erwartungen gemäss sich verhalten. Es sind dies durchweg Flüssigkeiten, die auch sonst als abweichend vom normalen Verhalten bekannt sind; sie enthalten Elemente, welche latente Valenzen aufweisen, und bilden mehr oder weniger hochgradig associierte Molekeln. Für solche Medien gilt aber all das, was wir oben über die möglichen Ursachen der Abweichung von der Regel gesagt haben.

Wenn wir z. B. Glycerin als Solvens in Betracht ziehen, so haben wir mit sehr grossen Molekeln desselben zu rechnen. Ist nämlich der Associationsgrad $x = 6$ bei Zimmertemperatur, so wird das theo-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 246 (1906).

[2]) Zanninovich-Tessarin, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 257 (1896).

[3]) Lobry de Bruyn und Cohen, Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 1902.

[4]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 384 (1902).

retische Molekulargewicht $CH_2OH.CHOH.CH_2OH = 92$ mit 6 multipliziert werden müssen, also $M_x = 92.6 = 552$ das Molekulargewicht der Glycerinmolekeln darstellen; demnach beträgt das Molekularvolumen $V_x = \frac{M_x}{d} = \frac{552}{1 \cdot 26} = \mathbf{438}$. Wählen wir — wie Schmidt und Jones (loc. cit.) es taten — Jodkalium als Elektrolyten, dann haben wir für dieses Salz in Glycerinlösung das Molekularvolumen $\frac{M}{d} = \frac{166}{3 \cdot 133} = \mathbf{53}$. Das Molekularvolumen des Elektrolyten KJ verhält sich demnach wie 53 : 438 oder nahezu wie 1 : 8. Die Theorie von Einstein ging aber gerade von der umgekehrten Beziehung aus, nämlich dass die Molekeln des diffundierenden Stoffs gross sind gegen diejenigen des Solvens. Es muss also in diesem Fall das Produkt $\lambda_\infty . \eta_\infty$ einen von den übrigen Lösungsmitteln abweichenden Wert annehmen[1]). Neben dieser einen Ursache kann man sich jedoch noch andere Faktoren als mitwirkend denken. Die Medien mit stark associierten Molekeln sind gewöhnlich auch durch grosse Dielektrizitätskonstanten ausgezeichnet. Betrachten wir den gelösten Elektrolyten, so können wir für die entgegengesetzt geladenen Ionen elektrostatische Anziehungskräfte als tätig annehmen. Lagern wir jetzt zwischen solche Ionen die Molekeln eines Mediums mit hoher Dielektrizitätskonstante; die anziehenden Kräfte zwischen den Kationen und Anionen werden um so mehr geschwächt, je grösser die Dielektrizitätskonstante des Solvens ist: um so geringer wird aber auch die wechselseitige Behinderung sein, welche die entgegengesetzt geladenen Ionen bei der Wanderung durch ein solches Medium erfahren, d. h. um so grösser die Wanderungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit. Der Grenzwert λ_∞ des Elektrolyten in einem solchen Medium erscheint als zu gross gegenüber dem Grenzwert in Medien mit keiner extrem grossen Dielektrizitätskonstante. — Alsdann ist aber noch auf die extrem grossen Werte der innern Reibung solcher stark associierten Molekeln des Solvens hinzuweisen. Der starken Association entsprechen sehr hohe Binnendrucke, z. B. beim Wasser gegen 10000 Atm.; wenn wir den äussern Druck erheblich steigern, so tritt eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante und der Leitfähigkeit ein, — es ist, als ob bei sehr grossem Binnendruck sowohl eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante und der Leitfähigkeit, als auch der innern Reibung eintreten würde.

---

[1]) Nach den Darlegungen von Hartley, Thomas und Applebey (s. o.) würden, etwa infolge einer erheblichen Solvatation der Ionen, die Radien r_a und r_k sich stark verändern.

Dass der Associationsfaktor x des Mediums, sowie dessen Dielektrizitätskonstante ε miteinander, sowie mit dem Produkt $\lambda_\infty . \eta_\infty$ in Verbindung stehen, lässt sich für einen gegebenen Elektrolyten in ein und demselben Solvens bei wechselnden Temperaturen zeigen. Bekanntlich nehmen für ein bestimmtes Lösungsmittel, z. B. Wasser, mit steigender Temperatur sowohl die innere Reibung η als auch der Associationsgrad x und die Dielektrizitätskonstante ε ab. Noyes[1]) hat nun für ein weites Temperaturgebiet die Endwerte des binären Elektrolyten KCl untersucht. An diesem einfachen Fall wollen wir den Einfluss der Veränderung des Associationsfaktors x vom Wasser (mit der Temperaturzunahme) und die Inkonstanz des Produkts $\lambda_\infty . \eta_\infty$ vom Chlorkalium verfolgen.

Chlorkalium, KCl, in Wasser.

t =	0°	18°	25°	50°	75°	100°
Grenzwert λ_∞ [1]) =	81·4	130·1	152·1	232·5	321·5	414
Innere Reibung η_∞ [2]) =	0·0178	0·01056	0·00891	0·00548	0·00380	0·00283
I $\lambda_\infty . \eta_\infty$ =	**1·449**	**1·374**	**1·355**	**1·271**	**1·222**	**1·173**
Associationsfaktor x [3]) =	2·52	2·42	2·38	2·24	2·10	1·98
II $\frac{\lambda_\infty . \eta_\infty}{x}$ =	**0·575**	**0·568**	**0·569**	**0·568**	**0·582**	**0·592**
Dielektr.-Konst.[4]) ε =	87·33	80·8	78·4	70·0	63·3	ca. 56·5
III $\lambda_\infty . \eta_\infty . \frac{x}{\varepsilon}$ =	**0·0418**	**0·0412**	**0·411**	**0·0407**	**0·0408**	**0·0411**

Wenn wir die Horizontalreihen I, II und III, welche das Produkt $\lambda_\infty . \eta_\infty$ aufweisen, einzeln betrachten, so erkennen wir unschwer, dass in der Reihe I das Produkt $\lambda_\infty . \eta_\infty$ zwischen $t = 0°$ bis $100°$ von 1·449 bis 1·173 fällt; parallel geht allerdings die enorme Steigerung von $\lambda_\infty^0 = 81·4$ auf $\lambda_\infty^{100} = 414$. Berücksichtigen wir aber die gleichzeitige Veränderung des Associationsgrads x, so resultiert die zweite Reihe II, in welcher das Produkt $\frac{\lambda_\infty . \eta_\infty}{x} = 0·575$ (0°) bis 0·592 (bei 100°) beträgt, eine befriedigende Konstanz, wenn man die Schwierigkeit der Ermittlung des Associationsgrads x überhaupt beachtet. Kombinieren wir schliesslich das Produkt $\lambda_\infty . \eta_\infty$ mit x und ε, so gelangen wir zur Serie III, in welcher ebenfalls eine befriedigende Konstanz des Ausdrucks $\frac{\lambda_\infty . \eta_\infty . x}{\varepsilon}$ zu vermerken ist. —

[1]) A. A. Noyes, The electrical conductivity, Washington 1907, S. 47.

[2]) Thorpe und Rodger, On the relation between viscosity usw., 1895. S. 449. Andere Werte vgl. Green, Journ. Chem. Soc. **93**, 2029 (1908).

[3]) Walden, Z. f. Elektroch. 1908, 710; Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 189 (1908); Dutoit und Mojoin, Journ. Chim. Phys. **7**, 187 (1909).

[4]) Drude, Wied. Ann. **59**, 17 (1866).

Nach diesen Darlegungen über das Verhalten in hochassociierten Solvenzien wollen wir an die Aufklärung der von Dutoit und Duperthuis (loc. cit.) gefundenen Ausnahmen schreiten. Falls unsere Annahme richtig ist, dann galt es, zu zeigen, dass die von diesen Experimentatoren gefundenen abweichenden Produkte $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty$, bzw. die Inkonstanz von $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty$ je nach der Temperatur und dem Solvens, hauptsächlich in den verschiedenen Verfahren liegt, welche einerseits ich (1906), anderseits sie (1908) zur Ermittlung der Grenzwerte λ_∞, bzw. μ_∞ benutzt haben. Da ich für die Ableitung der Regelmässigkeit $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty =$ konst. die Grenzwerte durch Extrapolation ermittelt hatte, so galt es also, auch die Messungen von Dutoit und Duperthuis in gleicher Weise rechnerisch zu bearbeiten, um derart vergleichbare Daten für die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zu gewinnen. Hierbei habe ich Aceton und die Alkohole gewählt, um daran die Messungen von Serkov[1]) in Aceton, Äthyl- und Methylalkohol der Vollständigkeit halber anschliessen zu können.

Jodnatrium, *NaJ.*

I. Aceton.

Nach den Messungen von Dutoit und Duperthuis.

μ_v bedeutet die molekulare Leitfähigkeit in rezipr. Siemens, λ_v diejenige in rezipr. Ohms.

$t = 20°$.	$V =$	4996		9748		12057	∞
	$\mu_v =$	152·1		155·0		156·0	
	$\mu_\infty =$		167		169		168 (159 *Dutoit*)
$t = 40°$.	$V =$	3236		5146		10004	
	$\mu_v =$	178·8		183·5		187·1	
	$\mu_\infty =$		212		201		206 (192·9 *Dutoit*)
$t = 0°$.	$V =$	3054		4855		11716	
	$\mu_v =$	118·6		122		125	
	$\mu_\infty =$		142·5		134		138 (127·5 *Dutoit*)

Für $t = 25°$ würde sich die Grenzleitfähigkeit des Jodnatriums ergeben:

$\mu_\infty = 167{\cdot}5$ (Dutoit und Duperthuis, loc. cit.).

Anderseits beträgt nach Serkov (siehe unten):

$$\mu_\infty = \frac{\lambda_\infty}{1{\cdot}069} = \frac{184{\cdot}8}{1{\cdot}069} = 173.$$

II. Aceton.

Nach den Messungen von Serkov.

$t = 25°$.	$V =$	200		500		1000		2000	∞
	$\lambda_v =$	128·1		141·5		150·6		158·5	
	$\lambda_\infty =$		180		185·6		188·8		185

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 41, II, 6 und 9 (1909).

Methylalkohol.

Nach den Messungen von Serkov.

$t = 25°$.	$V =$	200	500	1000	2000	∞
	$\lambda_v =$	93·8	95·5	97·3	98·2	
	$\lambda_\infty =$		100	104	102	102

Wenn wir λ_∞ auf rezipr. Siemens umrechnen, dann resultiert:

$$\mu_\infty = \frac{102}{1·069} = \mathbf{95·5}.$$

Für dieselbe Temperatur liegen noch μ_∞-Werte vor, z. B.:
$\mu_\infty = 91·9$ [Jones und Kreider, Am. Chem. Journ. **45**, 308 (1911),
$\mu_\infty = 89·8$ (Carrara, Gazz. chim. [I] **26**, 132).

Äthylalkohol.

I. Messungen von Dutoit und Duperthuis, loc. cit.

$t = 20°$.	$V =$	1058	2147	4404	∞
	$\mu_v =$	36·65	38·20	39·20	
	$\mu_\infty =$		44	43	44 (*D.* u. *D.* = 40·52)

II. Messungen von Serkov.

$t = 25°$.	$V =$	200	500	1000	∞
	$\lambda_v =$	38·1	40·9	44·2	
	$\lambda_\infty =$		49	57	53

Auf rezipr. Siemens μ_∞ umgerechnet, ergibt sich:

$$\mu_\infty = \frac{53}{1·069} = \mathbf{49·5}.$$

Nach Dutoit und Duperthuis wird durch Interpolation für 25° erhalten:

$$\mu_\infty = 44·2.$$

Jones und Kreider (loc. cit.) geben den Wert:

$$\mu_\infty = 42·8.$$

III. Messungen von Dutoit und Duperthuis, loc. cit.

$t = 50°$.	$V =$	1094	2220	4554	∞
	$\mu_v =$	61·72	64·53	65·67	
	$\mu_\infty =$		75	70	73 (*D.* u. *D.* = 66·24)

Propylalkohol.

Messungen von Dutoit und Duperthuis, loc. cit.

$t = 20°$.	$V =$	1034	2375	4942	9038	∞
	$\mu_v =$	17·07	18·76	19·45	19·80	
	$\mu_\infty =$		24	21·9	21·4	23 (20·3 *Dutoit*)
$t = 50°$.	$V =$	1067	2450	5101	9327	∞
	$\mu_v =$	31·65	36·05	37·80	38·89	
	$\mu_\infty =$		49·9	44·2	43·7	46 (40·3 *Dutoit*)

Nach Schlamp[1]) beträgt für $t = 15{\cdot}2^{\circ}$, der Grenzwert $\mu_{\infty} = 19{\cdot}3$, während aus den Daten von Dutoit und Duperthuis der Wert $\mu_{\infty} = 18{\cdot}0$ sich ergibt.

Isobutylalkohol.

Nach den Messungen von Dutoit und Duperthuis.

$t = 20^{\circ}$.	V =	1853		4991		6552	∞
	μ_v =	8·48		9·66		10·01	
	μ_{∞} =		12·7		13·7		13·2 (nach *Dutoit* 10·8)
$t = 50^{\circ}$.	V =	1911		5146		6755	∞
	μ_v =	15·70		19·74		20·71	
	μ_{∞} =		30·1		31·1		31·5 (nach *Dutoit* 25·6]

Isoamylalkohol.

Nach den Messungen von Dutoit und Duperthuis.

$t = 0^{\circ}$.	V =	1685		4161		12463	∞
	μ_v =	2·62		3·38		3·95	
	μ_{∞} =		5·55		5·23		ca. 6·1 (nach *Dutoit* 4·49)

Wegen der geringen Leitfähigkeitswerte sind die Daten für μ_v, bzw. μ_{∞} wohl mit Fehlern behaftet, — die Eigenleitfähigkeit dieses Solvens spielt bereits eine erhebliche Rolle.

Um nun zu prüfen, welche Werte das Produkt aus molekularer Grenzleitfähigkeit und innerer Reibung η_{∞} annimmt, wenn wir die neu berechneten Zahlen für μ_{∞} einsetzen, wollen wir nacheinander die tabellierten Lösungen betrachten. Für die innere Reibung η_{∞} verwenden wir die von Thorpe und Rodger[2]), von mir[3]), sowie von Dutoit und Duperthuis[4]) ermittelten Daten.

Acetonlösungen.

t =	20°	40°	0°	25°
η_{∞} =	0·00323	0·00268	0·00395	0·00308
μ_{∞} =	168	206	138	173
$\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ =	0·543	0·552	0·545	0·533

Nach Dutoit und Duperthuis beträgt:

$\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ =	0·514	0·517	0·502

Methylalkohol, CH_3OH.

$t = 25^{\circ}$.	η_{∞}	μ_{∞}	$\eta_{\infty} \cdot \mu_{\infty}$
	0·00553[5])	95·5	0·528

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14,** 282 (1894).

[2]) Vgl. Landolt-Börnsteins Tabellen 79 (1905).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54,** 207 (1906).

[4]) Journ. Chim. Phys. **6,** 729 (1908).

[5]) Der obige Wert $\eta^{25} = 0{\cdot}00553$ wurde von Thorpe und Rodger (1894) ermittelt; Dunstan (1904) konnte ihn bestätigen. Dagegen fand ich (1906) $\eta_{25} = 0{\cdot}00580$, während Jones und Veazey (1908 $\eta^{25} = 0{\cdot}00608$.

Äthylalkohol, C_2H_5OH.

t =	20°	25°	50°
η_∞ =	0·0119	0·0110	0·0698
μ_∞ =	44	49·5	73
$\mu_\infty \cdot \eta_\infty$ =	0·524	0·545	0·510

Nach Dutoit und Duperthuis dagegen:

$\mu'_\infty \cdot \eta_\infty$ =	0·482	0·478	0·462

***n*-Propylalkohol,** $CH_3CH_2CH_2OH$.

t =	20°	50°
η_∞ =	0·0226	0·0113
μ_∞ =	23	46
$\mu_\infty \cdot \eta_\infty$ =	0·520	0·520

Nach Dutoit und Duperthuis:

$\mu'_\infty \cdot \eta_\infty$ =	0·450	0·448

Isobutylalkohol, $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH.CH_2OH$.

t =	20°	50°
η_∞ =	0·0391	0·0161
μ_∞ =	13·2	31·5
$\mu_\infty \cdot \eta_\infty$ =	0·516	0·507

Nach Dutoit und Duperthuis beträgt:

$\mu'_\infty \cdot \eta_\infty$ =	0·422	0·412

Isoamylalkohol, $C_5H_{11}OH$.

$t = 0°$.	η_∞	μ_∞	$\mu_\infty \cdot \eta_\infty$	$\mu'_\infty \cdot \eta_\infty$ (nach *Dut.-Dup.*)
	0·0853 (*Th.-R.*)	6·1	0·520	0·374
	0·0831 (*Dut.-Dup.*)		0·507	

Tabellarische Zusammenstellung der Werte $\mu_\infty \cdot \eta_\infty$ für *NaJ* in verschiedenen Solvenzien und bei verschiedenen Temperaturen.

t	0°	20°	25°	40°	50°
Aceton	0·545	0·543	0·533	0·552	—
Methylalkohol	—	—	0·528	—	—
Äthylalkohol	—	0·524	0·545	—	0·510
n-Propylalkohol	—	0·520	—	—	0·520
Isobutylalkohol	—	0·516	—	—	0·507
Amylalkohol	0·520 (0·507)	—	—	—	—

Betrachten wir einerseits diese Tabelle, welche mit Hilfe der von mir ermittelten Grenzwerte μ_∞ der molekularen Leitfähigkeit aufgestellt worden ist, andererseits die eingangs gegebene Tabelle von Dutoit und Duperthuis, so fällt ohne weiteres das veränderte Gesamtbild auf: dort wiesen sowohl die Vertikalreihen (d. h. verschiedene Solvenzien bei ein und derselben Temperatur), als auch die Horizontalreihen (ein und dasselbe Solvens bei verschiedenen Temperaturen) erhebliche Schwankungen auf, — in meiner Zusammenstellung dagegen

bewegen sich die 13 Werte für $\mu_\infty . \eta_\infty$ in beiden Fällen um einen Mittelwert, und zwar: $\mu_\infty . \eta_\infty \sim 0{\cdot}520 \sim$ konst.

Diese Konstanz kann als befriedigend bezeichnet werden, wenn wir der Schwierigkeiten uns bewusst sind, welche bei der Ermittlung der Grenzwerte (bei den sehr grossen Verdünnungen und den oft sehr kleinen μ_v-Werten) obwalten. Jedenfalls sind nunmehr die vorher in die Augen springenden Diskrepanzen verschwunden, und wir können sagen, dass auch der binäre Elektrolyt Jodnatrium, NaJ, sowohl in Aceton, als auch in den Alkoholen (Methyl- bis Amylalkohol), sowohl bei einer und derselben Temperatur, als auch bei verschiedenen Temperaturen praktisch einen konstanten Wert $\mu_\infty . \eta_\infty = 0{\cdot}520$ gibt, also sich analog dem „Normalelektrolyten“ Tetraäthylammoniumjodid verhält.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit bestand noch darin, weiteres Material zur Prüfung der von mir aufgefundenen Regelmässigkeit zu beschaffen. Infolgedessen lasse ich folgen: erstens die von mir zusammengetragenen Daten, welche sich auf ein anderes anorganisches Salz, das Jodkalium beziehen, und zweitens neue Messungen, welche ich an einem hochmolekularen organischen Salz, dem binären Elektrolyten Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_4)J_7$, ausgeführt habe.

An weitern Beispielen für die im allgemeinen vorhandene Konstanz des Produkts aus molekularer Leitfähigkeit μ_∞, bzw. λ_∞ und innerer Reibung η_∞ will ich einige auf Jodkalium als Elektrolyt beziehende Zahlen hierher setzen.

Für KJ in Äthylalkohol liegen folgende Werte vor, und zwar:

a) direkt gemessene Endwerte μ_∞, bzw. λ_∞:

$t = 18^\circ$	$\mu_\infty = 39{\cdot}2$, bzw. $\lambda_\infty = 39{\cdot}2 . 1{\cdot}069 = 41{\cdot}9$	[*Dutoit* und *Rappeport*, Journ. Chim. Phys. **6**, 547 (1908)].
$t = 18^\circ$	$\mu_\infty = 40{\cdot}1$, bzw. $\lambda_\infty = 42{\cdot}9$	[*Turner*, Am. Ch. Journ. **40**, 570 (1908)].
$t = 0^\circ$	$\lambda_\infty = 25{\cdot}5$	[*Stenquist*, Z. f. Elektroch. **12**, 862 (1906)].
$t = 0^\circ$	$\lambda_\infty = 30{\cdot}1$	[*Turner*, loc. cit.].
$t = 0^\circ$	$\lambda_\infty = 35{\cdot}0$, bzw. $\mu_\infty = 32{\cdot}7$	[*Kreider* und *Jones*, Amer. Chem. Journ. **45**, 298 (1911)].
$t = 25^\circ$	$\lambda_\infty = 50{\cdot}8$, bzw. $\mu_\infty = 47{\cdot}5$	
$t = 25^\circ$	$\lambda_\infty = 48{\cdot}5$	[*Turner*, loc. cit.].

b) durch Extrapolation ermittelte Endwerte λ_∞, bzw. μ_∞:

$t = 18^\circ$	$\mu_\infty = 46{\cdot}1$, bzw. $\lambda_\infty = 49{\cdot}3$	[*Völlmer*, Dissertation, S. 34 (1892)].
$t = 0^\circ$	$\lambda_\infty = 32$	[*Walden*, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 137; **59**, 194 (1907)].
$t = 25^\circ$	$\lambda_\infty = 52$, bzw. 53	[*Walden*, loc. cit.].
$t = 25^\circ$	$\lambda_\infty = 51{\cdot}4$	[*Philip*, Journ. Chem. Soc. **97**, 1268 (1910).
$t = 25^\circ$	$\mu_\infty = 54$, bzw. $\lambda_\infty = 57{\cdot}8$	[nach den Daten von *Jones* und *Bingham*, Conductivity, 91 (1907)].

Die durch direkte Messung (bei äusserst hohen Verdünnungen) erhaltenen Grenzwerte weisen — trotz der grossen Sorgfalt — Differenzen auf, welche keineswegs zugunsten dieser Methode sprechen, jedenfalls aber zur Vorsicht bei der Ableitung und nachherigen Verwendung der direkt gemessenen Grenzwerte λ_∞ (bzw. μ_∞) mahnen. Man vergleiche z. B. nur die bei $t = 0^0$ von den verschiedenen Forschern bei Anwendung aller Vorsichtsmassregeln erhaltenen Werte, und zwar $\lambda_\infty = 25{\cdot}5$, bzw. 30·1, bzw. 35·0.

Diese Divergenzen werden zum Teil verständlich und bedingt:

1. durch die von Fall zu Fall wechselnde Eigenleitfähigkeit des Solvens;
2. durch die Einwirkung der (meist platinierten) Elektroden auf die äusserst verdünnte Lösung;
3. durch die Licht- und Luftwirkung auf dieselbe;
4. durch die Feuchtigkeitsspuren.

Infolgedessen beobachtet man häufig in solchen hochverdünnten Lösungen ein Zurückgehen oder Konstantbleiben der molekularen Leitfähigkeit bei steigender Verdünnung (z. B. Turner schon bei $V = 5000$, ebenfalls Kreider und Jones). Die geringen Mengen Feuchtigkeit, die teils im Äthylalkohol verschiedener Behandlung verbleiben, oder bei der Manipulation, während der Leitfähigkeitsmessungen, hineingeraten, erniedrigen in äussersten Verdünnungen die λ_v-Werte[1]).

Infolgedessen dürften gewöhnlich die höchsten Werte von λ_∞ das meiste Vertrauen verdienen. Bei der graphischen oder rechnerischen Extrapolation des Endwerts λ_∞ kommen relativ erhebliche Konzentrationen zur Verwendung, infolgedessen sind die Beobachtungswerte gross und weniger beeinflusst von den oben genannten Faktoren. Diese Methode liefert mehrere Einzelwerte für λ_∞, und das Mittel aus diesen verdient ein grösseres Zutrauen.

Jodkalium KJ in verschiedenen Solvenzien.

Solvens	t	λ_∞	η_∞	$\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = 0{\cdot}650$
Methylalkohol	25°	117·1 (*Philip*)	0·00553	0·647
			0·00580	0·679
Äthylalkohol	0°	35·0 (*Jon.-Kr.*)	0·0180	0·630
	18°	49·3 (*Völlmer*)	0·0125	0·616
	25°	57·8 (*Jon.-Kr.*)	0·0110	0·636
Aceton	0°	165 (*Walden*)	0·00395	0·652
	25°	210 (*Walden*)	0·00308	0·647
Acetonitril	0°	153 (*Walden*)	0·00442	0·676
	25°	200·9 (*Philip*)	0·00345	0·693
Pyridin	0°	46·3 (*Dut.-Dup.*)	0·0136	0·630
	25°	71·5 (*Dut.-Dup.*)	0·00894	0·639

[1]) E. Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 31, 34 (1898).

Die Werte für λ_∞ sind verschiedenen Autoren entlehnt worden, sie sind daher nicht gleichartig. Trotz alledem wird man auch im Falle dieses binären Elektrolyten von einer praktischen Regel reden können: für $\lambda_\infty . \eta_\infty$ können wir den Mittelwert $= 0{\cdot}650$ annehmen, welcher mit der Temperatur (0 bis 25°) und mit den betreffenden Solvenzien nur wenig veränderlich ist; diese Schwankungen sind kleiner als die der λ_∞-Werte, welche von verschiedenen Forschern ermittelt worden sind (vgl. die vorige Seite).

Eigene Leitfähigkeitsmessungen.

Um neues experimentelles Zahlenmaterial für die Lösung der vorliegenden Frage zu beschaffen, wurden Leitfähigkeitsmessungen an dem binären Elektrolyten Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$, $M = 313{\cdot}2$, ausgeführt. Schon früher hatte ich dieses Salz[1]) in einzelnen Solvenzien untersucht, und zwar in Aceton, Propionitril und Epichlorhydrin. Diese Schar wurde durch sieben organische Lösungsmittel erweitert, indem ich nachstehende Medien noch heranzog: Nitrobenzol, Benzylcyanid, Benzonitril, Äthylenchlorid, Isobutylalkohol, Acetessigsäureäthylester und *m*-Chloranilin. Insbesondere lenke ich die Aufmerksamkeit auf Äthylenchlorid und *m*-Chloranilin, die bisher nicht untersucht worden sind und sich als geeignete Lösungs- und Ionisierungsmittel erwiesen haben.

Die Arbeitsmethode war die in meinen frühern Untersuchungen benutzte. Das Widerstandsgefäss, von der bereits beschriebenen Form, war verschliessbar und enthielt die beiden ganz schwach platinierten Platinelektroden. Die Versuchstemperatur im Thermostaten betrug 25°.

Es bedeuten:

V — die Anzahl Liter, in denen 1 Mol $= 313{\cdot}2$ g des Salz $N(C_3H_7)_4J$ gelöst waren,

$\varkappa_0$ — die spez. Leitfähigkeit des reinen Solvens in rezipr. Ohms,

$\varkappa$ — die spez. Leitfähigkeit der betreffenden Lösung in rezipr. Ohms,

$\varkappa_{\text{korr.}} = (\varkappa - \varkappa_0)$ — die korrigierte spez. Leitfähigkeit der Lösung,

λ_v — die molekulare Leitfähigkeit $= \varkappa . V . 10^3$, bzw. $\varkappa_{\text{korr.}} . V . 10^3$ (in rezipr. Ohms),

λ_∞ — den rechnerisch ermittelten Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 215 (1906); 58, 503, 507 (1907).

Tabelle 1.

Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$.

Das Kahlbaumsche reine Präparat wurde im luftverdünnten Raum bei 3 mm Druck fraktioniert destilliert: Siedepunkt 85°. Spez. Leitfähigkeit bei 25°: $\varkappa_0 < 0.5 \,.\, 10^{-7}$, daher nicht in Abzug gebracht.

Das Salz $N(C_3H_7)_4J$ löst sich schon in der Kälte leicht auf und gibt eine gelbliche Lösung.

V =	100		200		400		800		1600	∞
$\varkappa$ =	$16{\cdot}59 \,.\, 10^{-5}$		9·585		5·420		2·972		$1{\cdot}594 \,.\, 10^{-5}$	
λ_v =	16·59		19·17		21·68		23·72		25·50	
λ_∞ =		29·2		31·4		31·8		32·07		**31·8**

Tabelle 2.

Benzonitril, C_6H_5CN.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde mit Phosphorpentoxyd geschüttelt, alsdann im luftverdünnten Raume einer fraktionierten Destillation unterworfen: Siedepunkt 65° bei 3 mm Druck. Spez. Leitfähigkeit betrug bei 25°: $\varkappa_0 = 0{\cdot}5 \,.\, 10^{-7}$, daher nachher nicht in Abzug gebracht.

Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$, löste sich schon in der Kälte farblos auf.

V =	100		200		400		800		1600	∞
$\varkappa$ =	$30{\cdot}44 \,.\, 10^{-5}$		17·50		9·64		5·17		$2{\cdot}734 \,.\, 10^{-5}$	
λ_v =	30·44		35·00		38·56		41·36		43·74	
λ_∞ =		52·6		52·2		52·2		52·3		**52·2**

Tabelle 3.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.

Das beste Kahlbaumsche Präparat, mit Phosphorpentoxyd geschüttelt, siedete bei 70° (3 mm Druck). Die spez. Leitfähigkeit war: $\varkappa_0 = 9{\cdot}1 \,.\, 10^{-7}$.

Tetrapropylammoniumjodid löst sich leicht und liefert eine gelbe Lösung.

V =	50		100		200		400		800		1600	∞
$\varkappa$ =	$43{\cdot}65 \,.\, 10^{-5}$		24·78		13·53		7·42		3·91		$2{\cdot}04 \,.\, 10^{-5}$	
$\varkappa_{korr.}$ =	$43{\cdot}56 \,.\, 10^{-5}$		24·69		13·44		7·33		3·82		$1{\cdot}95 \,.\, 10^{-5}$	
$\lambda_{v\ korr.}$ =	21·78		24·69		26·88		29·32		30·56		31·4	
λ_∞ =		35·7		35·3		(38·6)		35·3		34·7		35

Tabelle 4.

Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH \,.\, CH_2OH$.

Über Ätzkalk frisch destilliert; Siedepunkt 106—107° bei 770 mm. Spez. Leitfähigkeit: $\varkappa_0 = 0{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$.

Tetrapropylammoniumjodid wird leicht und farblos gelöst.

V	100	500	1000	2000	3000	4000	6000	8000	∞
$\varkappa$ =	$50{\cdot}18.10^{-6}$	15·73	9·38	5·67	4·189	3·374	2·42	$1{\cdot}92.10^{-6}$	
$\varkappa_{korr.}$ =	$50{\cdot}10.10^{-6}$	15·65	9·30	5·52	4·109	3·294	2·34	$1{\cdot}84.10^{-6}$	
λ_v =	5·01	7·83	9·30	11·18	12·33	13·18	14·00	14·72	
λ_∞ =				(18·4)	20·3	21·7	20·0	21·8	**21·3**

Tabelle 5.

Acetessigester, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$.

Frisch destilliert: Siedepunkt = 55° bei 2·5 mm Druck.

Spez. Leitfähigkeit bei 25°: $\varkappa = 1{\cdot}0.10^{-7}$.

Tetrapropylammoniumjodid löst sich beim Schütteln zu einer hellgelben Flüssigkeit.

V	100	200	400	800	1600	3200	∞
$\varkappa$ =	$158{\cdot}8.10^{-6}$	94·2	54·72	31·85	17·90	$9{\cdot}71.10^{-6}$	
$\varkappa_{korr.}$ =	$158{\cdot}7.10^{-6}$	94·1	54·62	31·75	17·80	$9{\cdot}61.10^{-6}$	
λ_v =	15·87	18·82	21·85	25·40	28·48	30·75	
λ_∞ =		(30)	40·1	39·0	40·2	40·0	**40·2**

Es sei daran erinnert, dass der Acetessigester zeitlich — infolge der Tautomerisation — sich verändert. Diese Umwandlung kann u. a. auch durch die Änderung der innern Reibung verfolgt werden[1]. Nach Dustan und Mussel (loc. cit.) beträgt die innere Reibung des frischen Präparats bei 25°: $\eta = 0{\cdot}01533$.

Tabelle 6.

m-**Chloranilin,** $C_6H_4ClNH_2$.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde mit festem Ätzkali getrocknet, alsdann mehrmals im Vakuum fraktioniert. Die Mittelfraktion hatte den Siedepunkt 80° bei 1 mm, gelblich. Die Eigenleitfähigkeit betrug $\varkappa_0 = 9{\cdot}0.10^{-8}$ bei 25°.

Tetrapropylammoniumjodid löst sich leicht auf; die Lösung ist gelb gefärbt.

V	100	1000	1500	3000	4000	6000	8000	∞
$\varkappa$ =	$96{\cdot}29.10^{-6}$	13·32	9·44	5·153	3·950	2·705	$2{\cdot}080.10^{-6}$	
$\varkappa_{korr.}$ =	$96{\cdot}20.10^{-6}$	13·23	9·35	5·063	3·860	2·615	$1{\cdot}990.10^{-6}$	
λ_v =	9·62	13·23	14·02	15·19	15·44	15·69	15·92	
λ_∞ =		(16·6)	18·5	19·5	17·9	17·4	18·0	18·0

Tabelle 7.

Äthylenchlorid, $CH_2Cl.CH_2Cl$.

Kahlbaumsches Äthylenchlorid wurde mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und alsdann aus dem Wasserbade abfraktioniert. Siedepunkt = 83·2° bei 760 mm.

[1] Dunstan und Mussel, Journ. Chem. Soc. **99**, 565 (1911).

Die Eigenleitfähigkeit des Solvens war bei 25° kaum messbar, bzw. $\varkappa_0 < 3 \cdot 10^{-8}$, wurde also bei den nachfolgenden Messungen nicht berücksichtigt.

Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$, löst sich in $C_2H_4Cl_2$ in der Kälte farblos auf.

V =	200	1000	5000	7500	10000 I	10000 II	20000	30000	∞
$\varkappa$ =	$75{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	23·77	7·39	5·64	4·547	4·486	2·614	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-6}$	
λ_v =	15·12	23·77	36·95	42·30	45·47	44·86	52·28	55·5	
λ_∞ =			79·0	77·3		80·8	77·9		78·6

Gewöhnlich gelten die Kohlenwasserstoffe als nicht- oder sehr schlechtionisierende Lösungsmittel: im Gegensatz hierzu ist Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, ein Solvens, welches einen binären Elektrolyten, d. h. Tetrapropylammoniumjodid, in normaler Weise dissociiert, indem die λ_v-Werte relativ gross sind, mit zunehmender Verdünnung anwachsen und eine rechnerische Ermittlung des Grenzwerts λ_∞ gestatten.

m-Chloranilin, $C_6H_4ClNH_2$, ist ein schwach basisches Solvens. Nach den bisherigen Erfahrungen an Aminen konnte vermutet werden, dass auch in Chloranilin ein gelöstes binäres Salz sich anormal verhalten würde, etwa wie Ammoniumjodid, Lithiumjodid, Silbernitrat in Anilin, Methyl- und Dimethylanilin: nach den unlängst veröffentlichten Versuchen von A. Sachanow[1]) besitzen nämlich die obengenannten Lösungen ein sehr geringes molekulares Leitvermögen λ_v, welches mit steigender Verdünnung schnell abnimmt.

Ferner verdient hervorgehoben zu werden, dass insbesondere die Solvenzien in den Tabellen 1, 4, 5, 6 und 7, bzw. Benzylcyanid, Isobutylalkohol, Acetessigester, *m*-Chloranilin und Äthylenchlorid zu den Ionisierungsmitteln mit sehr kleinen Dielektrizitätskonstanten gehören, und zwar:

	t	λ	Dielektr.-Konstanten
Benzylcyanid	19°	73 cm	15·0 *Drude* 16·7 *Walden*
		∞	18·23 *Walden*
Isobutylalkohol	18	73 „	6·1 *Drude*
	18	∞	18·9 *Turner*
Acetessigester	22	73 „	15·7 *Drude*
m-Chloranilin	15	∞ „	13·4 *Jahn* u. *Möller*
	19	60 „	13·35 *Dobroserdow*
Äthylenchlorid	20	∞ „	10·45 *Walden*
	20	70 „	9·5 *Walden*
	20	60 „	9·25 *Dobroserdow*

Alsdann möchte ich auf den Umstand hinweisen, dass bei der

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 42, 683 (1910).

Extrapolation der Grenzwerte λ_∞ deutlich die Rolle der Dielektrizitätskonstante des reinen Solvens sich äussert, nämlich, je grösser die letztere ist, bei um so geringern Verdünnungen stellt sich die lineare Wechselbeziehung zwischen der molekularen Leitfähigkeit λ_v und der Kubikwurzel aus der Konzentration $\sqrt[3]{c}$ ein. Bei Nitrobenzol mit D.-K. = 34 erhält man schon bei $V = 50$ den praktisch konstanten Grenzwert ($\lambda_\infty = 35{\cdot}7$), bei Benzonitril (D.-K. = 26) ist solches bereits bei $V = 100$ der Fall (Tabelle 2); dagegen beginnt bei Benzylcyanid (D.-K. = 15·0) und Acetessigester (D.-K. = 15·7) der entsprechende Verlauf erst bei ca. $V = 150$ (Tabellen 1 und 5), während *m*-Chloranilin (D.-K. = 13·4) ihn wohl erst um $V = 300 - 100$, Isobutylalkohol etwa bei $V = 2000$, und endlich Äthylenchlorid (D.-K. = 9·5) erst bei ca. $V = 5000$ aufweist. Bemerkenswert ist ferner, dass bei diesen Verdünnungen der elektrolytische Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ in den sämtlichen Lösungen annähernd gleich $\alpha = 0{\cdot}5$ ist, erst von hier an scheint der Elektrolyt in allen Medien in übereinstimmenden Zuständen sich zu befinden.

Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J = 313{\cdot}2$.

Temperatur $t = 25°$.

Solvens	Assoc.-Grad der Medien x	Dielektr.-Konst. D.-K. bei 20°	η_∞	λ_∞	$\lambda_\infty \cdot \eta_\infty$
1. Aceton[1])	1·27 *Walden*[2]) 1·23 *Bingh.*[3])	20·6	0·00316 (0·00308 *Th.-R.*) 0·00397 (0·00394 *Th.-R.*)	200 (25°) 160 (0°)	0·632 (0·616) 0·635 (0·630)
2. Propionitril[1])	1·50 *Walden* 1·48 *Turner*[4])	27·5	0·00413 0·00541	150 (25°) 117 (0°)	0·620 0·633
3. Äthylenchlorid	0·99 *Walden*	9·6	0·00782 *Th.-R.*	78·6	0·615
4. Epichlorhydrin[1])	1·05 " 1·13 "	22·6	0·0103	59·3	0·611
5. Benzonitril	1·04 " 1·14 *Turner*	26·0	0·0122	52·2	0·636
6. Acetessigester	1·02 *Walden*	15·7	0·01533 *Dunst.*	40·2	0·616
7. Nitrobenzol	1·02 "	35·5	0·0182	35	0·637
8. Benzylcyanid	1·0 "	15·0-16·7	0·0193	31·8	0·614
9. Isobutylalkohol	1·66 *Bingh.*	6·1, bzw. 18·9	0·0289 *Th.-R.*	21·3	0·616
10. *m*-Chloranilin	1·0 *Walden*	13·4	0·0353	18·0	0·635
				Mittel	0·624

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 215 (1906); **58**, 502, 507 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 185—191 (1908).

[3]) Bingham u. Harrison, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 27 (1909).

[4]) Turner u. Merry, Journ. chem. Soc. **97**, 2077 (1910).

Nunmehr wollen wir zur Prüfung des Produkts aus molekularer Leitfähigkeit λ_∞ und innerer Reibung η_∞ schreiten. In der vorstehenden Tabelle führe ich auf: die in diesem Abschnitt ermittelten sieben Grenzwerte λ_∞, daran schliesse ich die früher (loc. cit.) von mir bestimmten Grenzwerte in Aceton, Propionitril und Epichlorhydrin; ferner teile ich die Werte für die innere Reibung η_∞ der reinen Solvenzien bei $t = 25$ (bzw. 0^0) mit, indem ich für die Meistzahl meine eigenen Messungen benutze, andernfalls die Zahlen von Thorpe und Rodger, bzw. von Dunstan gebe.

Die vorstehenden 10 organischen Lösungsmittel repräsentieren sowohl aliphatische, als auch zyklische Verbindungen, und zwar: Kohlenwasserstoffe (3), Alkohole (9), Ketone (1), Äther (4), Ester (6), Nitrokörper (7), Nitrile (2, 5, 8) und Amine (10), insgesamt acht Körperklassen. Wenn man nun die letzte Rubrik überblickt, so wird man zugeben müssen, dass tatsächlich eine befriedigende Konstanz des Produkts $\lambda_\infty . \eta_\infty$ vorliegt. Wir können also sagen, dass auch für den binären Elektrolyten Tetrapropylammoniumjodid in Lösungsmitteln, welche ganz verschiedenen Körperklassen angehören, die Relation besteht:

$$\lambda_\infty . \eta_\infty = 0{\cdot}624 = \text{konst.}$$

Erwähnen wollen wir, dass hierbei die λ_∞-Werte zwischen 200 bis 18 sich bewegen; die Dielektrizitätskonstanten gehen von D.-K. = 35 (für Nitrobenzol) bis auf D.-K. = 9·5 (für Äthylenchlorid), bzw. 6·1/18·9 für Isobutylalkohol herab. Der Associationsgrad x der zehn Medien ist $x = 1$[1]) oder nur wenig grösser als 1 (ausgenommen Isobutylalkohol $x = 1{\cdot}66$, Propionitril $x = 1{\cdot}50$ und Aceton $x = 1{\cdot}25$), es liegen also nahezu nicht associierte Medien als Lösungsmittel vor. Dieser Umstand ist wichtig im Hinblick auf das oben über die stark associierten Flüssigkeiten und deren Einfluss auf die Inkonstanz von $\lambda_\infty . \eta_\infty$ Gesagte; in diesem Zusammenhange sei betont, dass auch hinsichtlich der Dielektrizitätskonstanten die gewählten Solvenzien keine extrem grossen Werte aufweisen. Was nun den untersuchten binären Elektrolyten $N(C_3H_7)_4J$ betrifft, so wurde er gewählt, weil er durch eine genügende Löslichkeit (auch in Äthylenchlorid und Acetessigester) ausgezeichnet ist, dann aber, weil angenommen werden konnte, dass er ein „normales" binäres Salz darstellt, d. h. in allen gewählten Solvenzien mit dem normalen Molekulargewicht sich bestätigt, also beim Lösen weder eine nennenswerte Polymerisation, noch chemische Umwandlung

[1]) Trotzdem also keine messbare Association der Molekeln des Solvens vorliegt, sind die betreffenden Medien mit einer erheblichen dissociierenden Kraft ausgestattet.

durch Einlagerung der Molekeln des Solvens erfährt. Für das analoge Salz Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, hatte ich seinerzeit[1]) durch ebullioskopische Messungen das normale Verhalten dargetan. Ferner sei hervorgehoben, dass die Molekeln dieses binären Salzes sehr gross sind gegenüber den Molekeln der nichtassociierten Lösungsmittel. Das Molekulargewicht des Tetrapropylammoniumjodids ist $M = 313 \cdot 2$, sein Molekularvolumen[2]) in fester Form $\frac{M}{d} = \frac{313 \cdot 2}{1 \cdot 317} = 237 \cdot 8$. Diese Tatsache entspricht also den Forderungen der oben dargelegten Theorie für den Fall der Konstanz des Produkts $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty$.

Schliesslich wollen wir eine Zusammenstellung der Verhältniszahlen geben, welche für die Grenzwerte λ_∞ verschiedener Salze in verschiedenen Solvenzien existieren. Diese Quotienten können dann zur Berechnung des Grenzwerts der Leitfähigkeit in einem bestimmten Solvens dienen, falls uns λ_∞ für ein anderes gegeben ist.

$t = 25°$	$N(C_3H_7)_4J$	$N(C_2H_5)_4J$	KJ	NaJ	im Mittel
$\frac{\text{Aceton}}{\text{Propionitril}} = \frac{\lambda'_\infty}{\lambda''_\infty} =$	$\frac{200}{150} = 1 \cdot 33$	$\frac{225}{165} = 1 \cdot 36$	—	—	1·35
$\frac{\text{Aceton}}{\text{Nitrobenzol}} =$ „ $=$	$\frac{200}{35} = 5 \cdot 71$	$\frac{225}{40} = 5 \cdot 62$	—	—	5·67
$\frac{\text{Aceton}}{\text{Methylalkohol}} =$ „ $=$	—	$\frac{225}{124} = 1 \cdot 81$	$\frac{210}{117 \cdot 1} = 1 \cdot 80$	$\frac{185}{102} = 1 \cdot 81$	1·81
$\frac{\text{Methylalkohol}}{\text{Äthylalkohol}} =$ „ $=$	—	$\frac{124}{60} = 2 \cdot 07$	$\frac{117 \cdot 1}{57 \cdot 8} = 2 \cdot 03$	$\left(\frac{102}{53} = 1 \cdot 93\right)$	2·05
$\frac{\text{Acetonitril}}{\text{Methylalkohol}} =$ „ $=$	—	$\frac{200}{124} = 1 \cdot 61$	$\frac{200 \cdot 9}{117 \cdot 1} = 1 \cdot 72$	—	1·67
$\frac{\text{Propionitril}}{\text{Epichlorhydrin}} =$ „ $=$	$\frac{150}{59 \cdot 3} = 2 \cdot 53$	$\frac{165}{66 \cdot 8} = 2 \cdot 47$	—	—	2·50
$\frac{\text{Propionitril}}{\text{Benzonitril}} =$ „ $=$	$\frac{150}{52 \cdot 2} = 2 \cdot 87$	$\frac{165}{56 \cdot 5} = 2 \cdot 92$	—	—	2·90

Im Zusammenhange mit obigen Darlegungen über den Grenzwert λ_∞ und seine Beziehung zur Viskosität η_∞ steht noch eine Frage, welche Dutoit und Duperthuis (loc. cit.) behandelt haben, nämlich die Berechnung der Dissociationswärmen eines und desselben Elektrolyten in verschiedenen Solvenzien. Ich hatte seinerzeit mit Hilfe der Arrhenius-van Laarschen Gleichung die Dissociationswärme Q für Jodkalium und Tetraäthylammoniumjodid berechnet, indem:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 281 (1906).

[2]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 94 (1907).

$$Q = R\,T^2 . \frac{2-\alpha}{1-\alpha} . \frac{d \log \alpha}{d\tau}$$

gesetzt wurde. Dabei ist $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ für endliche Konzentrationen, während die Temperatur τ zwischen 0 und 25° variierte. Hierbei ergab sich, dass falls der binäre Elektrolyt in den verschiedenen Solvenzien monomolekular ist und in seine einfachen Ionen dissociiert, seine Dissociationswärme in den gewählten Lösungsmitteln nahezu einen und denselben Wert aufweist[1]).

Im Gegensatz hierzu benutzten Dutoit und Duperthuis[2]) die Dissociationskonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,V}$, welche sie bei sehr grossen Verdünnungen für verschiedene Temperaturen ableiteten; alsdann ergab sich die Dissociationswärme Q aus der Gleichung:

$$Q = \frac{1{\cdot}985 . 2{\cdot}303 . T_1 . T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1}.$$

Sie erwies sich als veränderlich, und zwar schwankte sie für den Elektrolyten NaJ in Abhängigkeit von der Natur des Solvens und von der Temperatur.

Es ist nun ohne weiteres klar, dass das Ergebnis der Errechnung von Q wesentlich beeinflusst wird von der Grösse des Grenzwerts λ_∞. Wenn wir nun im vorstehenden gezeigt haben, dass die direkt gemessenen Grenzwerte λ_∞ von Dutoit und Duperthuis keineswegs einen Vorzug verdienen vor den durch Extrapolation erhaltenen, sowie, dass die letztern weit eher Regelmässigkeiten ergeben, so folgt notwendigerweise, dass auch die von diesen Forschern ermittelten Dissociationskonstanten K und die aus diesen sich ergebenden Dissociationswärmen Q nicht einwandfrei dastehen.

Wie wesentlich das Bild für die Q-Werte sich verschiebt, wenn man statt der von Dutoit und Duperthuis abgeleiteten Grenzwerte für die Leitfähigkeit die von mir erhaltenen benutzt, soll an einigen wahllos herausgegriffenen Fällen gezeigt werden.

NaJ in Propylalkohol.

$t = 50°$.

V	μ_v	$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,V}$	im Mittel
1067	31·65	0·688	0·00142	0·00129
2450	36·05	0·784	0·00116	
∞	46	1·000		

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 59, 209 (1907).

[2]) Journ. Chim. Phys. 6, 720 (1908).

$t = 20^{\circ}$.

V	M_v	$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$	im Mittel
1034	17·07	0·742	0·00205	0·00179
2375	18·76	0·816	0·00153	
∞	23	1·000		

Hieraus berechnet sich:

$$Q = -2050.$$

Oder nach meiner Gleichung für $V = 1067$, bzw. 1034, wenn $T_m = 308$, $\alpha_m = 0{\cdot}715$ gesetzt wird:

$$Q = 2 \,.\, 2{\cdot}303 \,.\, 308^2 \cdot \frac{2 - 0{\cdot}715}{1 - 0{\cdot}715} \frac{(\log 31{\cdot}65 - \log 17{\cdot}07) - (\log 46 - \log 23)}{30}$$
$$= -2160.$$

NaJ in Isobutylalkohol.

$t = 20^{\circ}$.

V	μ_v	α	K	im Mittel
4991	9·66	0·732	0·000401	0·000382
6552	10·01	0·758	0·000362	
∞	13·2	1·000		
		$t = 0^{\circ}$.		
4901	5·00	0·781	0·000568	0·000490
8815	5·22	0·816	0·000412	
∞	6·4	1·000		

Hieraus nach Dutoits und Duperthuis' Gleichung:

$$Q = -1980.$$

Oder nach meiner Gleichung, für $V = 4991$, bzw. 4901, $T_m = 283^{\circ}$, $\alpha_m = 0{\cdot}757$:

$$Q = -2677.$$

NaJ in Pyridin.

Nach den direkten Daten von Dutoit und Duperthuis (loc. cit. S. 722):

Gefunden: für $t = 20^{\circ}$ $K = 0{\cdot}00118$
„ $t = 50^{\circ}$ $K = 0{\cdot}000848$

Hieraus: $Q = -2070.$

Wir erhalten demnach für diese drei Solvenzien zwischen $t = 0^{\circ}$ bis 50° folgende Dissociationswärmen Q:

in Propylalkohol	$Q = -2050$,	bzw. -2160
in Isobutylalkohol	$Q = -1980$,	bzw. -2677
in Pyridin	$Q = -2070$.	

Die Werte bewegen sich augenscheinlich um einen Mittelwert; jedenfalls zeigen sie, dass unter Einsetzung der von mir bevorzugten

extrapolierten Grenzwerte μ_{∞}, die von Dutoit und Duperthuis beobachteten Divergenzen verschwinden können.

Zum Schluss wollen wir die Hauptergebnisse der vorstehenden Untersuchung kurz zusammenfassen.

Ausgehend von der seinerzeit (1906) von mir experimentell gefundenen Regel:

$$\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} = \text{konst.}$$

wurde an der Hand des seither beobachteten Tatsachenmaterials die Gültigkeit, bzw. Ungültigkeit derselben durchgesehen; gleichzeitig wurden die inzwischen von mehrern Forschern gegebenen theoretischen Ableitungen der Regel besprochen. Alsdann wurde gezeigt, dass gerade Solvenzien mit grossem Associationsfaktor (bzw. grosser Dielektrizitätskonstante) eine Abweichung von der Regel aufweisen müssen. Um nun die von Dutoit und Duperthuis (1908) gefundenen Abweichungen für NaJ in den höhern Alkoholen, Aceton u. a. aufzuklären, wurden die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeiten (statt der direkt gemessenen Werte) durch Extrapolation ermittelt, da inzwischen (durch Philip) nachgewiesen worden war, dass die letztere Methode auch in nichtwässerigen Lösungen anwendbar ist. Mit Hilfe dieser extrapolierten Grenzwerte liess sich alsdann zeigen, dass auch in diesem Falle das Produkt $\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$, bzw. $\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty} =$ konst. wird. Zur weitern Prüfung wurden noch die für KJ in der Literatur vorliegenden Messungen verwandt, auch hier resultierte eine befriedigende Konstanz des Produkts $\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$. Schliesslich wurden an dem Salz $N(C_3H_7)_4J$ in zehn organischen Solvenzien neue Leitfähigkeitsmessungen angestellt, und wiederum ergab sich die Gültigkeit der Regel $\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} =$ konst. Alsdann wurde noch gezeigt, dass die Verwendung der extrapolierten Grenzwerte (an Stelle der direkt gemessenen) zur Berechnung der Dissociationswärmen des Jodnatriums zu Werten führt, welche von den durch Dutoit und Duperthuis berechneten abweichen und für verschiedene Solvenzien praktisch zusammenfallen.

Studien zur chemischen Affinität. VI.
Die Bildungsaffinität des Naphtalinpikrats.

Von

J. N. Brönsted.

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Eingegangen am 10. 7. 11.)

I. Einleitung.

Unter den vielen Molekularverbindungen, die Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen bildet, ist die Verbindung mit Naphtalin in physikalisch-chemischer Hinsicht näher untersucht worden, indem Saposchnikow[1]) das Schmelzdiagramm des aus den beiden Komponenten gebildeten Systems bestimmt hat. Aus der flach verlaufenden Schmelzkurve der Verbindung kann geschlossen werden, dass die Affinität zwischen den Stoffen keine sehr starke ist.

Zur Bestimmung der Affinität des kristallinischen Vorgangs:

$$\text{Pikrinsäure}_{\text{kr.}} + \text{Naphtalin}_{\text{kr.}} \rightarrow \text{Naphtalinpikrat}_{\text{kr.}}$$

liegt es nahe, das Prinzip der elektromotorischen Addition[2]) hinzuzuziehen. Man würde dann darauf angewiesen sein, mit Wasserstoff- und Pikratelektroden zu arbeiten, mittels welcher die Elektrodenkomponente: Pikrinsäure, gebildet werden könnte, während das Naphtalin als Additionskomponente fungierte. Die beiden Teilelemente, welche dann aufgebaut werden sollten, wären dann die folgenden:

$$H \mid \text{Pikrinsäure}_{\text{kr.}} \mid \text{Pikratelektrode}$$

und

$$H \left| \begin{array}{c} \text{Naphtalin}_{\text{kr.}} + \\ \text{Naphtalinpikrat}_{\text{kr.}} \end{array} \right| \text{Pikratelektrode.}$$

Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, bei welchen Wasser als Lösungsmittel und Merkuropikrat-Quecksilber als Pikratelektrode angewandt wurde, scheiterten daran, dass die Pikrinsäurelösung gegen die Wasserstoffelektrode nicht beständig ist, indem bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 688 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 129 (1911). Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 841 (1911).

der Einwirkung Reduktion eintritt, und demzufolge keine konstante E. K. gefunden werden konnte. Die Methode wurde dann ein wenig abgeändert. Statt der direkten Messung des Pikrinsäurepotentials in den beiden Elementen wurde ein Verfahren benutzt, bei welchem durch Zusatz von Kaliumchlorid und Kaliumpikrat in festem Zustande zwei Salzsäurepotentiale erzeugt wurden, die dann ihrerseits elektrometrisch bestimmt wurde. Die folgenden Systeme wurden also verwendet:

1. $\text{Pikrinsäure}_{kr.}$ + $\text{Kaliumchlorid}_{kr.}$ + $\text{Kaliumpikrat}_{kr.}$ + wässerige Lösung,

2. $\text{Naphtalin}_{kr.}$ + $\text{Naphtalinpikrat}_{kr.}$ + $\text{Kaliumchlorid}_{kr.}$ + $\text{Kaliumpikrat}_{kr.}$ + wässerige Lösung,

und in diesen beiden Systemen wurden die Salzsäurepotentiale elektrometrisch mittels Wasserstoff- und Kalomelelektroden bestimmt. Da aber die Konzentration der Pikrinsäure sowie des Naphtalins in den Gleichgewichtslösungen verschwindend sind gegen die Chlorwasserstoffkonzentration, konnten bei der elektromotorischen Messung die erstgenannten Stoffe aus den Gleichgewichtslösungen ganz fortgelassen werden, und die obengenannte Komplikation bei der Versuchsanordnung war somit entfernt.

Die Aufgabe war nun eine doppelte. Erstens eine Bestimmung der Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen, zweitens die elektromotorische Messung der entsprechenden Kaliumchlorid- und Chlorwasserstofflösungen mit Chlorid- und Wasserstoffelektroden. Ferner war aber hier auch das Gleichgewicht mit reinem Wasser als Lösungsmittel von Bedeutung, und die einschlägigen Versuche kommen im folgenden zuerst zur Besprechung.

II. Gleichgewicht mit Wasser.

Das Naphtalinpikrat, $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, wurde aus den Komponenten in zweierlei Art dargestellt, erstens durch einfaches Zusammenschmelzen der berechneten Stoffmengen, zweitens durch Fällung mittels alkoholischer Lösungen. Die beiden Präparate hatten denselben Schmelzpunkt ($t = 149{\cdot}6$) und zeigten sich übrigens in jeder Hinsicht identisch.

Wenn die Verbindung mit Wasser in Berührung kommt, so zersetzt sie sich, indem Naphtalin abgeschieden wird, während Pikrinsäure in Lösung geht. Nach genügend langer Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei welchem die beiden Bodenkörper Naphtalin + Naphtalinpikrat nebst einer bestimmten Pikrinsäurelösung koexistieren. Die Konzentration der letztern muss natürlich kleiner sein als die Konzen-

tration der mit fester Pikrinsäure gesättigten Lösung. Umgekehrt vermindert sich die Konzentration einer starken Pikrinsäurelösung durch Schütteln mit festem Naphtalin, indem das Pikrat abgeschieden wird, und es lässt sich somit das Gleichgewicht, d. h. die Zersetzungskonzentration der Doppelverbindung von beiden Seiten erreichen.

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsbestimmung, die durch Schütteln der festen Stoffe mit den Flüssigkeiten in zugeschmolzenen Probierröhren bei $t = 20{\cdot}1^0$ ausgeführt wurden, sind unten als Äquivalentnormalität verzeichnet.

Tabelle 1.

g Naphtalin	g Pikrat	ccm Wasser	ccm Pikrinsäurelösung $^1/_{100}$-norm.	Zeit in Tagen	Konzentration
1	2	20	—	3	0·00661
1	2	20	—	4	0·00661
1	1·5	20	—	3	0·00661
1	1·5	20	—	4	0·00661
2	1·5	—	20	3	0·00651
2	1·5	—	20	4	0·00651

Die Daten, die das von oben und von unten erreichte Gleichgewicht angibt, differieren hier um 1·5 %. In einer zweiten Versuchsreihe, die in ganz ähnlicher Weise nur mit grössern Stoffmengen und bei $20{\cdot}0^0$ ausgeführt wurde, ergab sich die Gleichgewichtskonzentration:

von unten erreicht	0·00647
von oben erreicht	0·00655
Mittel (20°)	0·00651

Versuche bei $t = 0^0$, welche gleichzeitig ausgeführt wurden, ergaben:

von unten erreicht	0·00427
von oben erreicht	0·00423
Mittel (0°)	0·00425

Für die Löslichkeit der Pikrinsäure wurde schliesslich gefunden:

bei $t = 20^0$	0·0515
bei $t = 0^0$	0·0357

Alle Konzentrationen sind hier als Grammoleküle Pikrinsäure im Liter angegeben.

III. Gleichgewicht im System: Pikrinsäure + Kaliumchlorid + Kaliumpikrat + Salzsäure + Wasser, und: Naphtalinpikrat + Naphtalin + Kaliumchlorid + Kaliumpikrat + Salzsäure + Wasser.

Der Zweck dieser Gleichgewichtsbestimmungen ist oben genannt. Um zuverlässige Zahlen zu erhalten, wurde gestrebt, das Gleich-

gewicht von beiden Seiten zu erreichen. Bei den Versuchen mit Pikrinsäure wurde einerseits diese nebst den beiden Kaliumsalzen mit Wasser rotiert, anderseits aber eine starke Salzsäurelösung statt des Wassers genommen. Im ersten Fall zeigte sich als Folge des Reaktionsverlaufs:

$$\text{Pikrinsäure}_{kr.} + \text{Kaliumchlorid}_{kr.} \rightarrow \text{Kaliumpikrat}_{kr.} + \text{Salzsäure}_{gel.}$$

eine Zunahme der Säurekonzentration, im zweiten Fall wegen des Verlaufs in der entgegengesetzten Richtung eine Abnahme. Und ganz Entsprechendes zeigte sich bei den Versuchen mit Naphtalin + Naphtalinpikrat. Bei kleiner Salzsäurekonzentration verläuft die Reaktion:

$$\text{Naphtalinpikrat}_{kr.} + \text{Kaliumchlorid}_{kr.} \rightarrow \text{Naphtalin}_{kr.} + \text{Kaliumpikrat}_{kr.} + \text{Salzsäure}_{gel.},$$

bei grössern Salzsäurekonzentrationen die entgegengesetzte. Wir finden somit in diesem in chemischer Hinsicht recht komplizierten System die einfachen, von der Phasenregel geforderten Gesetze erfüllt.

Als praktisch wichtiges Ergebnis stellte es sich bei diesen Versuchen schnell heraus, dass die theoretisch vorausgesehenen Gleichgewichte nur langsam erreicht werden können. Die Versuche wurden durch Schütteln der festen Stoffe in grossem Überschuss mit den Lösungen bei 20·1° angestellt. Bei der ersten Rotation war die Versuchsdauer 24 Stunden, bei der siebenten und letzten Rotation zwei Monate. Nach dieser Zeit ist das Gleichgewicht, wenn nicht vollständig, so doch mit genügender Annäherung erreicht.

Nachdem die ersten Versuche die Lage der Gleichgewichtskonzentrationen mit einer Unsicherheit von etwa 10% angegeben hatten, wurden die endgültigen Versuche ausgeführt, deren Resultate als Grammäquivalent pro Liter unten verzeichnet sind.

Tabelle 2.

System		Anfangssäure-konzentration	Säurekonzentration nach 2 Monaten
Naphtalinpikrat	0·5 g		
KCl	3 „		
K-Pikrat	3 „	0·1807	0·1726
Naphtalin	1 „		
Flüssigkeit	20 ccm		
Naphtalinpikrat	1 g		
KCl	3 „		
K-Pikrat	0·5 „	0·1644	0·1689
Naphtalin	0·5 „		
Flüssigkeit	20 ccm		

System			Anfangssäure-konzentration	Säurekonzentration nach 2 Monaten
Pikrinsäure	1	g	2·418	2·422
KCl	2	„		
K-Pikrat	3	„		
Flüssigkeit	20	ccm		
Pikrinsäure	3	g	2·195	2·345
KCl	2	„		
K-Pikrat	1	„		
Flüssigkeit	20	ccm		

Bei ähnlichen Versuchen, wo die Rotationszeit nur 11 Tage war, wurde gefunden:

Tabelle 3.

System	Anfangskonzentr.	Endkonzentration
Naphtalinpikratsystem	0·1985	0·1764
„	0·1985	0·1756
„	0	0·1713
„	0	0·1713
Pikrinsäuresystem	2·65	2·437
„	2·21	2·297

Wir entnehmen aus diesen Tabellen diejenigen Zahlen, die dem Gleichgewicht am nächsten liegen, und berechnen daraus das Mittel:

Tabelle 4.

	Naphtalinpikratsystem	Pikrinsäuresystem
von oben erreicht	0·1726	2·437
von unten erreicht	0·1713	2·422
Mittel	0·1720	2·430

Es ist auffallend, dass die Pikrinsäure, deren gesättigte Lösung nur etwa 0·05-norm. ist, aus Kaliumchlorid eine Salzsäure von der Konzentration 2·43, also eine fünfzigmal stärkere, austreiben kann, und ebenfalls, dass das Naphtalinpikrat, dessen Gleichgewichtskonzentration nur 0·006-norm. ist, die Salzsäurekonzentration 0·172 hervorbringen kann. Die Erscheinung ist aus der grossen Schwerlöslichkeit des Kaliumpikrats erklärt.

IV. Die elektromotorische Kraft der Salzsäure-Kaliumchloridelemente.

Die Elemente wurden nach dem Schema:

$$H \mid HCl, KCl \mid HgCl, Hg$$

zusammengestellt. Die Lösung, die überall vollkommen homogen war, bestand aus verschiedenen Salzsäurelösungen, die mit Kaliumchlorid bei der Messungstemperatur gesättigt waren. Als Elektroden dienten plati-

nierte Platinbleche, worüber Wasserstoff geleitet wurde. Übrigens war das Verfahren wie in einer frühern Arbeit mit Natriumhydroxydlösungen beschrieben[1]). Die E.K. war von guter Konstanz und änderte sich auch nicht, wenn die Wasserstoffzuleitung über Nacht dauerte. Unten sind die Resultate der Messungen, die bei 20·1° ausgeführt wurden, verzeichnet.

Tabelle 5.

c	$\log[10^8 . c]$	d	π
0·0043	0·633	1·1752	0·3564
0·0147	1·167	1·1750	0·3272
0·0441	1·644	1·1721	0·2998
0·1356	2·132	1·1700	0·2728
0·1662	2·221	1·1693*	0·2679
0·1800	2·255	1·1688*	0·2666
0·4455	2·649	1·1635	0·2411
0·9125	2·960	1·1544	0·2194
1·401	3·149	1·1448	0·2031
1·887	3·276	1·1349	0·1907
2·195	3·341	1·1313	0·1833
2·4285	3·385	1·1265*	0·1785

c ist die Salzsäurekonzentration als Grammäquivalente pro Liter ausgedrückt der mit Kaliumchlorid gesättigten Lösungen, d die Dichte derselben (die mit * versehenen Zahlen sind interpoliert) und π die entsprechende E. K. Die Abhängigkeit der in der zweiten und vierten Kolonne angeführten Zahlen zeigen bis zur normalen Salzsäurekonzentration geradlinigen Verlauf.

Für die oben gefundene Gleichgewichtskonzentration ergibt sich hieraus durch Interpolation:

c	$\log[10^8 . c]$	π
0·172	2·235	0·2673
2·43	3·386	0·1785

und die der gesuchten Affinität entsprechende E. K. wird somit:

$$\pi = 0{\cdot}2673 - 0{\cdot}1785 = 0{\cdot}0888.$$

In kal. ausgedrückt ergibt sich für 1 Mol der Doppelverbindung:

$$A = 96\,540 \,.\, 0{\cdot}2387 \,.\, 0{\cdot}0888.$$

$$\underline{A = 2050 \text{ Kal.}}$$

Diese Zahl ist für $t = 20{\cdot}1$ gültig.

V. Bestimmung der Affinität mittels der Löslichkeitsdaten.

Wenn die Gasgesetze für die Ionen wie für undissociierte Pikrinsäure gültig wären, würde eine exakte Berechnung der Bildungsaffinität

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 84 (1908).

mittels der Löslichkeits- und Gleichgewichtsdaten möglich sein. Wir hätten dann nur im Ausdruck:

$$A = RT \log \frac{c_1'}{c_1''}$$

die Werte der den Gleichgewichten entsprechenden Konzentrationen von undissociierter Pikrinsäure in den mit der reinen Säure (c_1') und mit Naphtalinpikrat (c_1'') gesättigten Lösungen einzuführen.

Es ist aber noch zweifelhaft, dass die Gasgesetze hier streng gültig sind. Nach den gewöhnlichen Methoden untersucht, gibt Pikrinsäure Abweichungen, die den bei starken Elektrolyten gewöhnlich vorhandenen entsprechen. Bei ihren Versuchen über die Verteilung der Pikrinsäure zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln haben jedoch Rothmund und Drucker[1]) bei $t = 18^0$ eine recht konstante Dissociationskonstante gefunden, dessen Wert etwa 0·164 betrug. Wir wollen mit dieser Zahl die angenäherte Rechnung durchführen.

Wir benutzen also die in Kapitel II angeführten Gleichgewichtsdaten und erhalten dann aus den Gesamtkonzentrationen c' und c'' mittels der Dissociationsisotherme $(c - c_1)^2 = 0{\cdot}164 \,.\, c_1$ die Konzentration c_1' und c_1'' der undissociierten Säure:

$$t = 20{\cdot}0^0 \begin{cases} c' = 0{\cdot}0515, & c_1' = 0{\cdot}01033, \\ c'' = 0{\cdot}00615, & c_1'' = 0{\cdot}0002397, \end{cases}$$

$$t = 0^0 \quad \begin{cases} c' = 0{\cdot}0357, & c_1' = 0{\cdot}00554, \\ c'' = 0{\cdot}00425, & c_1'' = 0{\cdot}000105, \end{cases}$$

Wenn diese Werte in die Formel eingesetzt werden, so ergibt sich:

$$A_{20} = 4{\cdot}571 \,.\, 293 \,.\, \log \frac{1033}{23{\cdot}97} = 2190 \text{ kal.},$$

$$A_0 = 4{\cdot}571 \,.\, 273 \,.\, \log \frac{554}{10{\cdot}5} = 2150 \text{ kal.},$$

In Betracht der Unsicherheit, die diesen Berechnungen anhaftet, stimmen die in dieser Weise gefundenen A-Werte mit dem nach der einwandfreien elektrometrischen Methode bestimmten genügend überein.

VI. Die Wärmetönung.

Aus den eben besprochenen Messungen von der Bildungsaffinität bei $t = 0^0$ und $t = 20^0$, würde sich ja die Wärmetönung berechnen lassen, wenn die A-Werte von hinreichender Genauigkeit wären. Da

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 827 (1903).

es aber hier auf den Temperaturkoeffizienten der Affinität ankommt, welcher einen nur kleinen Wert besitzt, so können die obigen annähernden Berechnungen, bei welchen ja ausser der Gültigkeit der Gasgesetze auch die Identität der Dissociationskonstanten bei den beiden Temperaturen angenommen worden ist, nur in erster Annäherung zur Orientierung über die Grösse der Bildungswärme benutzt werden. Setzen wir in die Formel:

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

für A den Wert 2050, für T 293 und für $\frac{dA}{dT}$ den Wert:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{2190 - 2150}{20} = 2{\cdot}0$$

ein, so ergibt sich:

$$U = 1460 \text{ kal.}$$

Ein Fehler von 2 %, z. B. in A_0, wird in U einen Fehler von etwa 600 kal. hervorrufen.

Es erschien daher aussichtsvoller, die Bildungswärme direkt kalorimetrisch zu bestimmen. Zwei Verfahren wurden hier angewandt. Bei dem ersten wurde die Lösungswärme von der Verbindung und von den in äquivalenten Mengen gemischten Komponenten ermittelt, woraus sich dann die gesuchte Wärme als Differenz herausstellte. Bei dem zweiten Verfahren wurde das Gemisch im Kalorimeter direkt in Verbindung übergeführt mit Hilfe eines mit der Verbindung gesättigten Lösungsmittels.

Die Kalorimeteranordnung war derjenigen ähnlich, welche ich jüngst zur Ermittlung der Wärmetönung bei Doppelsalzbildung[1]) benutzt habe. Als Lösungsmittel diente bei dem ersten Versuche eine Mischung von 1500 ccm Alkohol (96 %) und 500 ccm Benzol, welches vermutlich wegen der zersetzenden Wirkung, die das Benzol auf die Naphtalinverbindung ausübt — den Stoff weit besser löst als das ungemischte Lösungsmittel. Die Wärmekapazität des Systems wurde elektrisch bestimmt.

Die Ergebnisse, auf molare Stoffmengen umgerechnet, sind unten angeführt. Die erste Kolonne enthält die Zahlen für die Verbindung, die zweite für das Gemisch:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 315 (1911).

Tabelle 6.

	I	II
	— 6800	— 5880
	7000	6480
	6950	6320
	6840	5360
	6880	6300
Mittel	— 6890	— 6070

Hieraus ergibt sich für die Bildungswärme:

$$U = 6890 - 6070 = 820 \text{ kal.}$$

Bei dem zweiten Verfahren wurde ein kleineres Kalorimeter (1 L.) angewandt, und die Temperaturänderung wie oben mit dem Platinwiderstandsthermometer gemessen. Das Kalorimeter enthielt Alkohol, der mit der Verbindung gesättigt war, nebst Überschuss desselben. In zwei Versuchen wurde 0·1 Mol den Komponenten zugegeben, wobei die auf ein Mol umgerechneten Wärmetönungen 950 kal. und 910 kal. auftraten. Das Mittel ist 930 kal. Das Mittel der Ergebnisse der beiden Versuchsreihen ist:

$$\underline{U = 880 \text{ kal.}}$$

Dieser Wert ist etwa 600 kal. kleiner als der thermodynamisch berechnete, eine immerhin nicht erhebliche Differenz. Die Bestimmungen sind darin übereinstimmend, dass $A > U$, die Affinität wächst also mit der Temperatur, die Verbindung wird beständiger mit steigender Temperatur. In dieser Hinsicht schliesst sich das Naphtalinpikrat dem Ammoniumbleichlorid an. Aus dem elektromotorischen A-Wert und dem kalorimetrischen U-Wert berechnet sich der Temperaturkoeffizient der Affinität zu 4·0. Für die Temperatur 20° gilt also:

$$A = 2050 \text{ kal.}, \quad U = 880 \text{ kal.}, \quad \frac{dA}{dT} = 4{\cdot}0 \text{ kal.},$$

durch welche Zahlen das thermodynamische Verhalten des Naphtalinpikrats bei gewöhnlicher Temperatur festgestellt worden ist.

Bei diesen Versuchen unterstützte mich mit grossem Eifer und grosser Geschicklichkeit Herr Assistent Johannes Witt, dem ich auch hier meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

Kopenhagen, August 1911.

Photochemische Studien.

III. Über räumlich fortschreitende Lichtreaktionen.

Von

Joh. Plotnikow.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 9. 11.)

Inhalt:

1. Einleitung.

Wie bekannt, variiert die Grösse der Lichtabsorption bei verschiedenen Körpern und Lösungen in sehr weiten Grenzen. Bei einigen ist sie so schwach, dass sie erst in sehr grossen Schichtdicken von mehrern Metern wahrgenommen werden kann, bei andern wird wiederum das ganze einfallende Licht schon in einer dünnen Schicht von Bruchteilen des Millimeters vollständig absorbiert. Im letzten Falle stellt die Lichtabsorptionszone eine Fläche dar, hinter welcher in bezug auf das absorbierte Licht eine vollständige Dunkelheit herrscht.

Stellen wir uns den Fall vor, dass ein Reaktionsgemisch lichtempfindlich ist, dass das chemisch wirksame Licht sehr stark absorbiert wird, und dass unter der Einwirkung des Lichts das Reaktionsgemisch ausbleicht. Sorgen wir auch dafür, dass das Medium, in dem das Reaktionsgemisch aufgelöst ist, während der Belichtung in Ruhe bleibt, so müssen wir folgende Erscheinung beobachten.

Wie bekannt, kann einerseits nur das absorbierte Licht eine chemische Wirkung ausüben, und anderseits ist die Geschwindigkeit des Prozesses der absorbierten Lichtmenge proportional. [Das erste und zweite Grundgesetz der Lichtreaktionen[1].] In unserm Beispiele muss also die chemische Reaktion des Ausbleichens des Reaktionsgemisches nur in der dünnen Schicht der Lichtabsorptionszone stattfinden.

Bleicht nun in dieser dünnen Schicht das Reaktionsgemisch aus,

[1] J. Plotnikow, Photochemie, S. 70. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1910.

so wird den chemisch wirkenden Strahlen die Möglichkeit gegeben, in die nebenliegende Schicht einzudringen und die Reaktion dort hervorzurufen. Bleicht wiederum in dieser Schicht die Lösung aus, so verschiebt sich die Absorptionszone (und mit ihr auch die Reaktionszone) noch weiter nach derselben Richtung; auf diese Weise erfolgt das räumliche Fortschreiten der Lichtabsorption-Reaktionszone in der Richtung der Fortpflanzung des Lichts so lange, bis der ganze Raum seiner Länge nach durchlaufen ist. Mit andern Worten gesagt: Wir müssen eine räumlich fortschreitende Lichtreaktion erhalten, deren Existenz als eine notwendige Folge des ersten und zweiten Grundgesetzes anzusehen ist.

Es ist wohl klar, dass in einem ruhenden Medium jede Lichtreaktion eine räumlich fortschreitende sein muss, dass aber die direkte Beobachtung dieser Erscheinung mit dem Auge nur in wenigen Fällen, bei denen bestimmte, weiter unten angeführte Bedingungen erfüllt sind, möglich ist.

Erstens muss die Reaktionsgeschwindigkeit genügend gross und nicht von Nachwirkungserscheinungen, Dunkelreaktionen und ähnlichen Störungen begleitet sein; zweitens muss das Reaktionsgemisch eine starke Lichtabsorption besitzen, damit die Reaktionszone sehr eng ist, und die Grenze zwischen dem gefärbten und ausgeblichenen Teil scharf erscheint.

Über die Existenz der räumlich fortschreitenden Lichtreaktionen bin ich schon seit etwa 5 Jahren im klaren, aber es gelang mir nicht, ein geeignetes Beispiel für die Demonstration dieser Erscheinung zu finden. Vergeblich suchte ich in den Ausbleichreaktionen von Farbstoffen und verschiedenen andern Reaktionen, bis ich endlich auf den Gedanken gekommen bin, die Reaktionen, bei denen das reine Brom als lichtempfindliche Reaktionskomponente auftritt, zu meinen Versuchen zu verwenden. Brom ist, wie bekannt, stark lichtempfindlich, stark gefärbt, was auf eine starke Lichtabsorption deutet, verliert nach der Reaktion seine Farbe, und die neu gebildeten Stoffe sind in den meisten Fällen auch farblos.

Es handelte sich also darum, eine solche Reaktion aufzusuchen, die eine genügend grosse Reaktionsgeschwindigkeit besitzt. Am geeignetsten schien es mir, die Reaktionen von Bromaddition zu diesem Zwecke zu verwenden und in erster Linie die Reaktion der Bromaddition an Zimtsäure; wie wir weiter unten sehen werden, war die Wahl keineswegs schlecht getroffen.

2. Demonstrationsversuch.

Die Versuchsanordnung war eine sehr einfache. Ein Glasrohr von etwa 2 cm innerm Durchmesser und 30 cm Länge war am einen Ende mit einer planparallelen Glasplatte und am andern einfach mit dem Kork verschlossen. Als Lichtquelle wurde die Uviollampe verwendet. Sie befand sich in einem Schutzgehäuse, das mit einer Irisblende versehen ist. Der Durchmesser des austretenden Lichtbündels hatte genau die Grösse des Durchmessers des Glasrohrs, und das Lichtbündel ging durch das Innere des Glasrohrs hindurch; jedes seitliche Licht war sorgfältig abgeblendet. Das Glasrohr wurde mit einer Lösung von Brom und Zimtsäure in Benzol im Dunkeln gefüllt, horizontal und parallel dem Lichtbündel befestigt und belichtet. In der Figur ist die schematische Abbildung dieser einfachen Versuchsanordnung angegeben, und die nähern Angaben über dieselbe findet der Leser in meinem vor kurzem erschienenen Werke[1]).

Folgendes Bild kam zum Vorschein: Anfangs erschien das ganze Rohr gleichmässig gelb gefärbt. Dann fing das Reaktionsgemisch an dem dem Lichte zugekehrten Ende an auszubleichen; es bildete sich eine ziemlich scharfe Grenze zwischen dem gefärbten und dem ausgebleichten Teile, diese Grenze verschob sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit nach dem andern Ende, und etwa in 10 bis 20 Minuten erschien das ganze Rohr farblos.

Die Vorbereitung des Reaktionsgemisches erfordert auch sehr wenig Zeit und erfolgt auf folgende Weise: Man löst die Zimtsäure in Benzol bis zur Sättigung auf und hält schräg über die Lösung eine offene Bromflasche; die schweren Bromdämpfe sinken zur Oberfläche

[1]) Joh. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. S. 191. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig 1911.

der Lösung und lösen sich beim Schütteln auf. Die Bromkonzentration muss schwach gewählt werden. Die geeignetsten Versuchsbedingungen ergeben sich nach kurzer Übung von selbst. Die wirksamsten Strahlen bei dieser Reaktion sind die blauen, die vom Brom am stärksten absorbiert werden. Die Reaktion erfolgt nach folgendem Schema:

$$C_6H_5CH : CHCOOH + Br_2 = C_6H_5CHBrCHBrCOOH.$$

Benzol, das im gegebenen Falle als Lösungsmittel genommen wurde, wird durch Brom im Lichte auch angegriffen, so dass zu der Hauptreaktion sich noch eine andere Lichtreaktion zugesellt, aber sie tritt bei der Demonstration keineswegs störend auf. Bei Anwendung anderer Lösungsmittel, die gegenüber dem Brom viel widerstandsfähiger sind (z. B. CCl_4), bleibt sie aus.

Diese Reaktion der Bromaddition an Zimtsäure wurde von mir vom kinetischen Standpunkte aus näher untersucht, und über die erhaltenen Befunde wird in einer bald erscheinenden Abhandlung berichtet werden.

3. Allgemeine Betrachtungen.

Es ist von grossem Interesse, derartige räumlich fortschreitende Lichtreaktionen quantitativ zu untersuchen und theoretisch zu bearbeiten. Man hat viele Gründe, zu erwarten, dass sich hierbei sehr einfache Beziehungen ergeben werden. So z. B. muss die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration in weiten Grenzen unabhängig sein; das Mass für dieselbe wird dann die Geschwindigkeit des Fortschreitens der engen Grenzschicht der Länge (s) nach mit der Zeit t sein; d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit c kann durch folgende einfache Formel charakterisiert werden:

$$\frac{ds}{dt} = c = kmA.$$

c bedeutet die Länge der pro Zeiteinheit ausgeblichenen Strecke, A ist die absorbierte Lichtmenge (in absolutem Masse ausgedrückt) und K eine charakteristische Konstante, die durch das Lösungsmittel, Temperatur und Katalysatoren beeinflusst wird, mit andern Worten, von den Eigenschaften des Mediums, in dem die Reaktion fortschreitet, abhängig ist; m bedeutet den Nutzeffekt für die betreffende Wellenlänge.

Wenn der Lichtstrahl auf seinem Wege ein Hindernis trifft, so übt er auf dasselbe einen mechanischen Druck aus, der der Energiedichte und dem Nutzeffekt (Reflexion) proportional ist. Ist dieses Hindernis in dem umgebenden Medium frei beweglich, so wird der Lichtstrahl dasselbe in der Richtung seiner Fortpflanzung unter Überwindung des mechani-

schen Widerstands mitzureissen streben. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung ist von den Eigenschaften des umgebenden Mediums abhängig. Auch das von einem gelösten Körper aufgehaltene Licht wird in seiner Fortpflanzung gehemmt und bricht sich weiter Bahn, indem es durch chemische Veränderung den gelösten Stoff in neue, die das Licht frei durchlassen, umwandelt und den chemischen Widerstand überwindet. Eine bemerkenswerte Analogie.

Wie schon oben erwähnt wurde, sind alle photochemischen Reaktionen, die in einem ruhenden Medium verlaufen, räumlich fortschreitende Vorgänge, nur dass nicht bei allen die Bedingungen so günstig sind, dass man diese Erscheinung bequem mit dem Auge beobachten kann. Es wäre wünschenswert, womöglich mehr derartige Fälle zu finden und an demselben alle in meiner Klassifikation der Lichtreaktionen[1]) zusammengestellten Reaktionstypen und Kombinationen in Form einfacher Demonstrationsversuche zu gestalten und auch quantitativ zu untersuchen. Besonders interessant wäre es, geeignete Beispiele für die Demonstration des Additivitätsgesetzes (drittes Grundgesetz)[2]), der Nachwirkungserscheinungen und der katalytischen Wirkungen zu finden. Ebenso wird es wohl möglich sein, auch für die wahren und falschen Gleichgewichte geeignete Beispiele zu finden.

Die oben gemachten Betrachtungen fussen auf der Annahme, dass das Medium sich in Ruhe befindet und auf keine Weise die Bewegung des Fortschreitens beeinflusst. Wir können aber uns auch folgende Fälle vorstellen, bei denen das Medium selbst unter Vermeidung von innerer Vermischung und von Konvektionsströmen in stationärer Bewegung sich befindet. Diese Bewegung kann mit der Richtung des Fortschreitens der Lichtreaktion zusammenfallen oder in entgegengesetzter Richtung verlaufen; die Strömung kann auch eine zirkulierende sein. Mit andern Worten, wir haben vor uns stationäre, bzw. zirkulierende Flüssigkeitsströme, die an einer Stelle belichtet werden und dort chemische Veränderungen erleiden. Das Endresultat wird von der Grösse und Richtung der beiden Geschwindigkeiten — der Strömung und des Fortschreitens — abhängen.

Derartige Vorgänge sind sicherlich in der Natur (im Auge und besonders in der Pflanzenwelt) sehr verbreitet, und das Studium derselben ist von Bedeutung.

Bisher wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten der photochemischen Reaktionen auf die übliche Weise der gewöhnlichen Dunkelreaktionen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 472 (1911).

[2]) Loc. cit. S. 293.

nach der Konzentrationsänderung mit der Zeit gemessen. Der Ausgleich der entstehenden Konzentrationsunterschiede wird durch das kräftige Rühren erzielt. Nach allem Gesagten ist klar, dass auf diese Weise der einfache Verlauf einer Lichtreaktion in ihrem räumlichen Fortschreiten nur gestört und die Berechnung nur erschwert wird. Jeder, der sich mit der photochemischen Kinetik experimentell beschäftigt hat, weiss, mit welchen Schwierigkeiten man zu kämpfen hat, um den Reaktionsverlauf möglichst einfach gestalten zu können und der Berechnung zugänglich zu machen. Meistens wird das auf Kosten der Kompliziertheit der Apparatur erzielt. Es ist zu erwarten, dass das nähere Studium der räumlich fortschreitenden Lichtreaktionen uns neues Licht auf diese Probleme werfen und das Studium derselben erleichtern wird.

Die weitere Bearbeitung dieses Themas ist in Angriff genommen.

Moskau, 23. August 1911.
Universität.

Piezochemische Studien. VIII.

Der Einfluss des Druckes auf die Affinität. II.

Von

G. Timofejew.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 11.)

Einleitung.

Gelegentlich ihrer Studien über den Einfluss des Drucks auf die Affinität bei chemischen Umsetzungen wiesen Ernst Cohen und L. R. Sinnige[1]) darauf hin, dass bisher nur wenige Systeme bekannt waren, die sich zu einer derartigen Untersuchung eigneten. Dies steht in engem Zusammenhange mit der Tatsache, dass bei quantitativen Messungen folgende Anforderungen an die zu untersuchenden Systeme zu stellen sind:

1. Die betreffende Umsetzung soll derart sein, dass sie sich in einer reversiblen galvanischen Kette beim Stromdurchgang abspielen kann.

2. Die zu untersuchende Kette soll reproduzierbar sein und bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eine konstante E. K. aufweisen.

3. Der Mechanismus der Kette muss vollständig bekannt sein.

Nur drei galvanische Kombinationen konnten damals zur Untersuchung gelangen, und zwar 1. das Clarksche Element, 2. die Westonsche Kette und 3. die von Hulett ausführlich studierte Kette Kadmium—Kadmiumsulfatlösung—Kadmiumamalgam 12·5 Gew.-%. An diesen Ketten wurde nachgewiesen, dass die thermodynamisch abgeleitete Gleichung:

$$E_\pi - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$$

den Tatbestand beschreibt in Systemen, die nur feste und flüssige Phasen enthalten. Hierin ist E_π, bzw. E_0 die E. K. der betreffenden Kette bei den Drucken π, bzw. Null Atmosphären, während v_1, bzw. v_2 das Volumen eines Grammäquivalents des reagierenden Systems vor, bzw. nach dem Durchgang von 96540 Coulombs darstellt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).

Drückt man E_π, bzw. E_0 aus in Volt, π in Atmosphären, v_1, bzw. v_2 in ccm, so nimmt die obige Gleichung folgende Form an[1]):

$$E_\pi - E_0 = 1{\cdot}05 \,.\, 10^{-3}\, \pi\, (v_1 - v_2)\, 10^{-3} \text{ Volt}.$$

Ich habe nun diese Untersuchungen auf eine Anzahl anderer Ketten ausgedehnt, die den drei obengenannten Bedingungen genügen.

Die Ketten, welche ich in den Kreis meiner Untersuchungen zog, sind folgende:

I. Bleiamalgam 30 Gew.-%—$PbCl_2$-Lösung gesättigt—$HgCl$—Hg (Babinski).

II. Bleiamalgam 30 Gew.-%—$PbCl_2$-Lösung gesättigt—Pb.

III. Bleiamalgam 1 Gew.-%—$PbCl_2$-Lösung gesättigt—$HgCl$—Hg.

IV. Bleiamalgam 30 Gew.-%—$PbCl_2$-Lösung gesättigt—Bleiamalgam 1 Gew.-%.

Im vorbeigehen möchten wir dennoch bemerken, dass, was die Konstanz von Kette I betrifft, gewisse Komplikationen vorliegen, auf die wir später in anderm Zusammenhang in einer speziellen Abhandlung zurückzukommen gedenken. Vorausgeschickt sei indes, dass diese Komplikationen auf die nachfolgend beschriebenen Messungen keinen Einfluss ausüben.

I. Das Versuchsverfahren.

1. Ehe wir die Wahl dieser Ketten begründen, wollen wir einiges über die Versuchstechnik vorausschicken:

Im grossen und ganzen benutzte ich das von Cohen und Sinnige ausgearbeitete Verfahren, das in den Abhandlungen: Piezochemische Studien I und V[2]) ausführlich beschrieben wurde. Nur die Verbesserungen, die bei den neuen Versuchen angebracht wurden, seien hier näher erwähnt. Sie beziehen sich 1. auf die Handhabung des Verschlusses der Kompressionsbombe und 2. auf die Regulierung der Temperatur.

1. Der Verschluss der Kompressionsbombe (K.-B.).

2. Der Deckel der K.-B. wurde in den frühern Versuchen mittels einer grössern Zange in die Bombe eingeführt, bzw. daraus entfernt. Da dies bei den vielen Versuchsreihen am Ende zu einer Beschädigung des Deckels führen musste, wurden an dem Deckel zwei Holzgriffe P

[1]) Piezochemische Studien I, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909), speziell Seite 46.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909); **75**, 1 (1910).

und P angebracht, und zwar in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise; die Handhabung des schweren Stahlblocks wurde in dieser Weise ungemein erleichtert. Die Leitungsdrähte u_1, u_2, u_3 und u_4, die zu den in der K.-B. befindlichen Ketten führten, wurden an die Polschrauben angelötet und waren durch eine Scheibe aus Hartgummi R voneinander isoliert. Mittels der Polschrauben v_1, v_2, v_3, v_4 konnte man das Ganze mit der Kompensationsschaltung verbinden.

Fig. 1.

2. Die Temperaturregulierung.

3. Die Heizung des (in Fig. 5, Piezochemische Studien VII) beschriebenen Ölthermostaten erfolgte auch jetzt mittels einer darin eingesenkten elektrischen Glühlampe. Die bisher in der Literatur beschriebenen Vorrichtungen leiden alle an dem Übelstande, dass nach längerer Zeit (Monaten) sich die benutzten Quecksilberkontakte verschmieren; infolgedessen treten dann grössere Temperaturschwankungen des Thermostaten ein, und die bei den früher beschriebenen Untersuchungen benutzte Kondensatorvorrichtung hilft dem nicht ab. Wir entschlossen uns deshalb, eine Regulierung zu konstruieren, die diesen Fehler (auch nach einem Jahre) nicht zeigt. Wir erfreuten uns dabei der unermüdlichen Beihilfe des Chefmechanikers des van 't Hoff-Laboratoriums, des Herrn J. W. de Groot. Fig. 2 stellt die benutzte Vorrichtung dar.

Der linke Teil der Figur (*AECDFBKHGIF*) wurde bereits früher ausführlich beschrieben (vgl. Piezochemische Studien VII, S. 267).

Steigt die Temperatur im Thermostaten, so macht die Quecksilbersäule Kontakt mit dem in eine feine Spitze ausgezogenen Platindraht F. Der von der Akkumulatorenbatterie 1 gelieferte Strom betätigt dann das Telegraphenrelais 1. Die Batterie 1 bestand aus fünf Akkumulatoren in Parallelschaltung. Sie blieb (unter Vorschaltung eines Lampenwiderstands) stets mit der Hauptleitung der städtischen Zentrale in Verbindung, so dass die Batterie stets geladen blieb. w_1 ist ein Widerstand zwischen der Batterie und dem Relais 1. Arbeitet dieses Relais, so schliesst es den Stromlauf Akk. 2—Relais 2—Relais 1—Akk. 2. Infolgedessen wird der Hebel OOO (siehe Relais 2, Seitenansicht) bei M angezogen und der Kontakt OP unterbrochen. Dieser bildet einen Teil des Stromlaufs +, Glühlampe, Relais 2, —, wo + und — den positiven, bzw.

negativen Pol der Hochspannungsleitung andeuten: die Lampe wird ausgeschaltet.

Fig. 2.

Von besonderer Wichtigkeit sind folgende Punkte: Der Teil des Hebels OOO, der den Kontakt mit P macht, soll aus einem schweren Platindraht bestehen, damit die einander berührenden Flächen bei O

und P möglichst gross sind. Ferner soll P nicht eine Quecksilberoberfläche bilden, wie es bisher wohl meist der Fall war, sondern eine solche von Kohle. In dieser Weise ist eine Oxydation des Kontakts völlig ausgeschlossen: unser Apparat arbeitete denn auch während eines Jahres ununterbrochen ohne irgendwelche Störung, wobei die Temperaturschwankungen nach den Angaben eines Beckmannschen Thermometers nur wenige Tausendstelgrad betrugen.

Schliesslich sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass eine solche Temperaturkonstanz sich nur dann erreichen lässt, falls man dafür sorgt, dass die Quecksilbersäule keine Erschütterungen erleidet, wie sie infolge starken Rührens im Thermostaten leicht entstehen. Unsere Quecksilberbirne wurde denn auch an einer Stange aufgehängt, die direkt von der Decke des Laboratoriums bis etwas über den Thermostaten hinabreichte, und die in keiner Weise mit den übrigen Apparaten in Berührung war.

II. Untersuchung der Kette Bleiamalgam 30 Gew.-%—$PbCl_2$-Lösung (gesättigt)—$HgCl$—Hg (Babinski).

4. In seiner 1906 in Leipzig veröffentlichten Inauguraldissertation hat J. J. Babinski[1]) Elemente, die aus zwei Elektroden zweiter Art bestehen, einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Nach bekannten Prinzipien lässt sich die E. K. einer derartigen Kette darstellen durch die Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon} l.\frac{P}{p} - \frac{RT}{n'\varepsilon} l.\frac{P'}{p'}.$$

Hierin ist π die E. K. der Kette; P und P' sind die Lösungstensionen des Anions, p und p' die osmotischen Drucke der Anionen in der Lösung, n, bzw. n' deren Wertigkeit. Ist das Anion für beide Elektroden das nämliche, so ist $n = n'$ und $p = p'$, also:

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon} l.\frac{P}{P'},$$

mit andern Worten, die E. K. ist unabhängig von der Konzentration des Zwischenelektrolyten und der Natur seines Kations. Nebenbei sei bemerkt, dass, wie Luther[2]), bzw. Bucherer[3]) zuerst betonten, die E. K. solcher Ketten auch unabhängig ist von der Natur des Lösungsmittels, wenn die beiden schwerlöslichen Salze kristallwasserfrei sind.

5. Die Kette: Bleiamalgam—$PbCl_2$-Lösung—$HgCl$—Hg wurde von

[1]) Elemente mit Elektroden zweiter Art. Dissertation. Leipzig, 1906.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 529 (1896); 22, 85 (1897); 26, 170 (1898). Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 495 (1902).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 20, 328 (1896).

Babinski ausführlich studiert. Dabei ergab sich, dass dieselbe sehr konstant und gut reproduzierbar ist, wenn man dem benutzten Zwischenelektrolyten *NaCl* etwas Salzsäure zusetzt. Babinski benutzte dementsprechend als Zwischenelektrolyt ein Gemisch von gleichen Teilen einer $^1/_2$-norm. *HCl*-Lösung und 2-norm. *NaCl*.

P.dif in Volt.

+0,002
+0,001
0
-0,001
-0,002
-0,003
-0,004
-0,005
-0,006

29,2° C.
15,3° C.
0,2° C.

10 20 30 40 50 60 70 Pb.atom %

Fig. 3.

Da die Untersuchungen von Puschin[1]) und Babinski ergeben haben, dass die Bleiamalgame, deren Konzentration zwischen 1·9 und 66·5 Atom-% *Pb* liegt, heterogen sind, ist die E. K. der genannten Ketten unabhängig von der Zusammensetzung des Amalgams, solange man sich innerhalb dieser Konzentrationsgrenzen bewegt (vgl. Fig. 3). Babinski benutzte in seinen Ketten ein 29·31 atom-%iges Amalgam; auch wir haben dieses Amalgam verwendet.

6. Zur bequemern Übersicht für den Leser geben wir in Tabelle 1 die Zusammensetzung der weiterhin in Betracht kommenden Konzentrationen sowohl in Atomprozenten wie in Gewichtsprozenten.

Tabelle 1.

Bleiamalgam (*Pb* = 207·1; *Hg* = 200·0).

Gew.-% *Pb*	Atom-% *Pb*
5·26	5·09
6·42	6·21
11·00	10·66
30·00	29·27
50·00	49·13

7. Inwiefern nun der Babinskischen Kette der Name „Normalelement" beigelegt werden kann, soll hier unerörtert bleiben, da wir hierauf an anderer Stelle zurückzukommen gedenken. Bei den hier zu

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **36**, 201 (1903). Vgl. über Puschins Untersuchung die Bemerkung auf S. 438 der Arbeit von Ernst Cohen und P. J. H. van Ginneken, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 437 (1910).

besprechenden Bestimmungen des Druckkoeffizienten dieser Kette spielt diese Frage, wie sich zeigen wird, eine untergeordnete Rolle. Zunächst werde hier einiges mitgeteilt über:

Die Reindarstellung der benutzten Materialien.

8. Das Blei war von Kahlbaum in Berlin (sogenanntes Blei „Kahlbaum" in Stangen) bezogen worden. In 50 g dieses Materials liessen sich keine Verunreinigungen nachweisen.

Das Quecksilber war nach vorangegangener chemischer Reinigung mittels Salpetersäure zweimal im Vakuum [nach Hulett[1])] destilliert worden.

Bleichlorid stellten wir uns her aus zweimal umkristallisiertem Bleinitrat und reinster Salzsäure. Diese war durch Einleiten von *HCl* in destilliertes Wasser erhalten worden. Das Gas war aus der reinen Säure des Handels und reiner Schwefelsäure durch Eintropfen nach dem bekannten Verfahren gewonnen worden. Das so erhaltene Bleichlorid wurde auf einem Buchnerschen Trichter von der anhängenden Säure getrennt, sodann zweimal aus heissem Wasser umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das Merkurochlorid stellten wir dar aus Merkuronitrat und der obengenannten Salzsäure. Letztere wird unter starkem Schütteln tropfenweise in die Quecksilbersalzlösung gegeben. Das Chlorür wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Vakuum im Dunkeln getrocknet.

Das 30 gw.-$^0/_0$ige Bleiamalgam wurde nach der von Ernst Cohen und van Ginneken[2]) beschriebenen Methode hergestellt. Die Gefässe, die wir bei der Konstruktion der Ketten benutzten, waren die bekannten *H*-förmigen mit angeschmolzenen Glaskapillaren (vgl. Piezochemische Studien V, speziell S. 8). Es liessen sich deren je zwei zu gleicher Zeit in die K.-B. einführen. Auch die Schaltung ist an genannter Stelle beschrieben worden.

Berechnung des Druckeinflusses.

9. Wir wollen bei dieser Kette die betreffende Berechnung des Druckeinflusses auf die E. K. etwas ausführlich besprechen, um uns dann bei den andern Ketten ganz kurz fassen zu können.

Lässt man 2×96540 Coulombs durch die Kette fliessen, so sind die dabei stattfindenden Vorgänge folgende:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 611 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 437 (1910); vgl. speziell S. 452 ff.

1. Dem Bleiamalgam wird 1 g-Atom Blei entzogen.
2. Dieses Grammatom verbindet sich mit der entsprechenden Menge von Chlorionen der $PbCl_2$-Lösung zu $PbCl_2$, das sich zu Boden setzt, da die Lösung bei der betreffenden Temperatur gesättigt ist in bezug auf $PbCl_2$.
3. Das nunmehr freigewordene Grammion *Pb* bildet mit der entsprechenden Menge von *Cl*-Ionen des *HgCl* neues Bleichlorid, das in Lösung tritt.
4. Gleichzeitig zersetzt sich 1 g-Atom *HgCl*.
5. Das gebildete Grammatom Quecksilber setzt sich zu Boden.

Die unter 2, 3, 4 und 5 genannten Vorgänge lassen sich somit durch die Gleichung:

$$Pb + 2\,HgCl = PbCl_2 + 2\,Hg$$

darstellen, und es handelt sich nunmehr darum, die Volumänderung, die diesen Vorgang (pro Grammäquivalent) sowie den unter 1 genannten begleitet, zu ermitteln.

Volumänderung beim Austritt von 1 g-Äquivalent *Pb* aus dem 30 gew.-$^0/_0$igen Bleiamalgam.

10. Es wurde hier die bekannte Roozeboomsche Methode benutzt[1]). Es gelangten dabei Bleiamalgame von 5·26, 6·42, 11·00, 30·00 und 50 Gew.-$^0/_0$ *Pb* zur Untersuchung. Die drei erstgenannten wurden nach der loc. cit. beschriebenen elektrischen Methode direkt im Pyknometer hergestellt, während bei der Herstellung der schwerer schmelzbaren (30·00, bzw. 50·00 Gew.-$^0/_0$) der obengenannte Schüttelapparat benutzt wurde. Die sorgfältigst im Thermostaten bei 25° ausgeführten Bestimmungen des spez. Gewichts dieser Amalgame, bei denen Toluol als Füllflüssigkeit des Pyknometers zur Verwendung kam, lieferten die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle 2.

Spez. Gewicht, bzw. Molekularvolumen von heterogenem Bleiamalgam bei 25°.

Gew.-$^0/_0$ *Pb*	Atom-$^0/_0$ *Pb* (100 x)	Spez. Gew. $d\frac{25^0}{4^0}$	Molekularvolumen *M*
5·26	5·09	$13·425_9$	14·923
6·42	6·21	$13·401_8$	14·956
11·00	10·66	$13·299_2$	15·095
30·00	29·27	$12·872_0$	15·691
50·00	49·13	$12·454_2$	16·339

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, dass jeder der aufgeführten

[1]) Heterogene Gleichgewichte usw. Heft II, 401 (1904), vgl. auch Piezochem. Studien I, S. 24—30.

Zahlenwerte für das spez. Gewicht das Mittel darstellt von zwei unabhängigen Bestimmungen, die mit verschiedenen Mengen des betreffenden Amalgams, das für jeden Versuch neu hergestellt war, ausgeführt wurden.

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Einzelbestimmungen.

Tabelle 3.

Spez. Gewicht von Bleiamalgamen bei 25°.

Gew.-% *Pb*	Gewicht des Amalgams in g	Spez. Gew. d. Amalgams $d\frac{25^\circ}{4^\circ}$
5·26	66·7774	$13{\cdot}428_5$
	70·0528	$13{\cdot}423_8$
6·42	66·2825	$13{\cdot}402_4$
	64·5111	$13{\cdot}400_2$
11·00	67·8335	$13{\cdot}302_3$
	69·1845	$13{\cdot}296_1$
30·00	48·2409	$12{\cdot}868_0$
	49·6731	$12{\cdot}873_9$
50·00	63·7601	$12{\cdot}455_2$
	55·0703	$12{\cdot}453_3$

11. Die gefundenen Molekularvolumina zwischen 5·26 und 30 Gew.-% (5·09 und 29·27 Atom-%) lassen sich mittels der Gleichung:

$$M = 14{\cdot}7616 + 3{\cdot}171\,x$$

darstellen; in dieser Gleichung ist x der Gehalt in Atomprozenten, berechnet auf die Gesamtmenge 1.

Setzen wir hierin $x = 1$, so findet man:

$$M = 17{\cdot}932.$$

12. Nun haben wir noch das spez. Volumen des Bleis bei 25° zu kennen, um berechnen zu können, welche Volumänderung stattfindet, wenn ein Grammäquivalent dieses Metalls aus einer unbegrenzten Menge des 30 gew.-%igen Amalgams austritt.

Die pyknometrischen Bestimmungen am Blei (Toluol als Füllflüssigkeit), das in dünne Blätter ausgewalzt und sodann entfettet wurde, ergaben folgendes (Tabelle 4):

Tabelle 4.

Spez. Gewicht des Bleis („Blei Kahlbaum") bei 25°.

Gewicht des Bleis in g	Spez. Gew. $d\frac{25^\circ}{4^\circ}$
17·9128	$11{\cdot}334_1$
21·9877	$11{\cdot}330_5$
20·4693 (neue Sendung)	$11{\cdot}332_8$
21·5236	$11{\cdot}330_3$

Zur Kontrolle stellten wir uns eine gewisse Menge des Metalls auf elektrolytischem Wege aus reinem Bleinitrat dar und ermittelten auch das spez. Gewicht von diesem Präparat (Tabelle 5):

Tabelle 5.

Spez. Gewicht des Bleis (elektrolytisch) bei 25°.

Gewicht des Bleis in g	Spez. Gew. $d\frac{25^0}{4^0}$
12·0192	$11{\cdot}329_3$
16·9456	$11{\cdot}329_4$

Wir rechnen weiter mit dem Gesamtmittel der beschriebenen sechs Versuche. Also spez. Gewicht des Bleis $d\frac{25^0}{4^0} = \mathbf{11{\cdot}330_7}$.

Als Mittel von zwei bei 15° ausgeführten Bestimmungen des spez. Gewichts (siehe unten) fanden wir $11{\cdot}349_3$. Man berechnet aus diesen Werten für:

$$d\frac{20^0}{4^0} = 1{\cdot}344_4,$$

während Kahlbaum, Roth und Siedler[1]) dafür $11{\cdot}340_5$ bis $11{\cdot}342_4$ fanden. Das Molekularvolumen des Bleis ist somit bei 25° gleich:

$$\frac{207{\cdot}1}{11{\cdot}330_7} = 18{\cdot}278.$$

Die Volumänderung, welche eintritt, falls einer unbegrenzt grossen Menge 30 gew.-%igen Bleiamalgams ein Grammäquivalent Blei entzogen wird, ist demnach:

$$\frac{18{\cdot}278 - 17{\cdot}932}{2} = \mathbf{0{\cdot}173}\ \text{ccm}.$$

Volumänderung beim Verschwinden eines Grammäquivalents *HgCl*.

13. Die Bestimmung des spez. Gewichts des *HgCl* erfolgte auf pyknometrischem Wege mit Toluol als Füllflüssigkeit und ergab folgendes (Tabelle 6):

Tabelle 6.

Spez. Gewicht des *HgCl* bei 25°.

Gewicht des *HgCl* in g	Spez. Gew. des *HgCl* $d\frac{25^0}{4^0}$
11·4626	$7{\cdot}152_5$
12·5728	$7{\cdot}151_7$
11·5331	$7{\cdot}150_9$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 280 (1902).

Als Mittel nehmen wir für das spez. Gewicht des *HgCl*:

$$d\frac{25^0}{4^0} = \mathbf{7{\cdot}151_7}.$$

Die gesuchte Volumänderung ist somit:

$$\frac{235{\cdot}46}{7{\cdot}151_7} = \mathbf{32{\cdot}924}\ \text{ccm}.$$

Volumänderung bei der Bildung von einem Grammäquivalent $PbCl_2$.

14. Die in ganz derselben Weise vorgenommenen Bestimmungen des spez. Gewichts ergeben die in Tabelle 7 zusammengestellten Werte.

Tabelle 7.

Spez. Gewicht des $PbCl_2$ bei 25°.

Gewicht des $PbCl_2$ in g	Spez. Gew. des $PbCl_2$ $d\frac{25^0}{4^0}$
15·3683	$5{\cdot}854_8$
10·6945	$5{\cdot}854_7$
13·8520	$5{\cdot}854_6$

Als Mittel ergibt sich $\mathbf{5{\cdot}854_5}$, und hieraus berechnet sich für die gesuchte Volumänderung:

$$\frac{278{\cdot}02}{2\,.\,5{\cdot}854_5} = \mathbf{23{\cdot}744}\ \text{ccm}.$$

Volumänderung bei der Bildung von einem Grammäquivalent *Hg*.

15. Da das spez. Gewicht des Quecksilbers $d\frac{15^0}{4^0} = 13{\cdot}5340$ ist, (vgl. Physik.-Chem. Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 41), so ist die gesuchte Volumänderung:

$$\frac{200{\cdot}0}{13{\cdot}5340} = \mathbf{14{\cdot}778}\ \text{ccm}.$$

16. Die gesamte Volumänderung in der Kette beim Durchgang von 96540 Coulombs, $(v_1 - v_2)$ in unserer Formel auf S. 300 ist somit:

$$+0{\cdot}173 - 9{\cdot}139 - 32{\cdot}924 + 23{\cdot}744 + 14{\cdot}778 = \mathbf{-3{\cdot}368}\ \text{ccm}.$$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung:

$$E_\pi - E_0 = 1{\cdot}05\,.\,10^{-6}\,.\,\pi\,(v_1 - v_2)$$

ein, so ergibt sich für $\pi = 500$ Atm.:

$$E_\pi - E_0 = \mathbf{1{\cdot}77}\,.\,10^{-3}\ \text{Volt}.$$

Dieser Wert ist nunmehr mit dem direkt auf experimentellem Wege ermittelten zu vergleichen.

Experimentelle Bestimmung des Druckeinflusses.

17. Die bei der experimentellen Bestimmung eingehaltenen Bedingungen sind in den Abhandlungen „Piezochemische Studien I und V" ausführlich beschrieben. Hier sei nochmals betont, dass wir so lange bei jedem Druck warteten, bis die gemessene E. K. wenigstens während 30 Minuten konstant geblieben war. Die nachstehenden Tabellen 8 bis inkl. 12 enthalten die Versuchsergebnisse. Der Raumersparnis halber geben wir hier nur die beobachteten Endwerte. Zu bemerken ist noch, dass die Ketten verschiedener Serien zu verschiedenen Zeiten hergestellt wurden. Sämtliche Messungen wurden bei 25° ausgeführt; die benutzten Normal-Westonketten wurden gleichfalls auf 25° gehalten. Die Versuchstechnik findet man ausführlich beschrieben in den Abhandlungen „Piezochemische Studien I und V".

Tabelle 8.

Erste Serie. (Erste Pressung.) Temperatur 25°.

Druck in Atm.	Kette A: E. K. in Volt	Kette A: $5 \cdot 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette B: E. K. in Volt	Kette B: $5 \cdot 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·53089		0·53076	
		1·95		1·92
500	0·53284		0·53268	
		1·94		1·95
1000	0·53478		0·53463	
		1·99		1·94
1500	0·53677		0·53657	

Nach den Versuchen wurde der Druck abgelassen; die Ketten blieben während zwei bis drei Tagen sich selbst überlassen; dabei stellte sich heraus, dass sie ihre ursprüngliche E. K. nach einigen Stunden wieder angenommen hatten. Sodann aber fiel bei längerm Stehen die E. K. um einen nicht unbeträchtlichen Wert. Wir führten dann eine zweite Pressung aus (Tabelle 9), um zu untersuchen, ob sich auch der Druckkoeffizient geändert hatte. Tabelle 9 zeigt indes, dass dies nicht der Fall ist.

Tabelle 9.

Erste Serie. (Zweite Pressung.) Temperatur 25°.

Druck in Atm.	Kette A: E. K. in Volt	Kette A: $5 \cdot 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette B: E. K. in Volt	Kette B: $5 \cdot 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·52996		0·52988	
		1·99		1·83
500	0·53195		0·53171	
		1·83		1·89
1000	0·53378		0·53360	
		1·89		1·91
1500	0·53567		0·53551	

Die Resultate einer dritte Pressung enthält Tabelle 10.

Tabelle 10.

Erste Serie. (Dritte Pressung.) Temperatur 25°.

Druck in Atm.	Kette A: E. K. in Volt	Kette A: $5 \cdot 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette B: E. K. in Volt	Kette B: $5 \cdot 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·52994		0·52988	
		1·94		1·79
500	0·53188		0·53167	
		1·89		1·91
1000	0·53377		0·53358	
		1·90		1·90
1500	0·53657		0·53548	

Es ergibt sich hieraus, dass auch jetzt der Druckkoeffizient (praktisch) unverändert bleibt.

Es wurden nunmehr zwei neue Ketten hergestellt und dem Druck unterworfen; in dieser Weise lassen sich geringe Unterschiede in der E. K. der gemessenen Ketten eliminieren. Die Tabellen 11 und 12 enthalten die Resultate des ersten, bzw. des zweiten Druckversuchs an diesen Elementen.

Tabelle 11.

Zweite Serie. (Erste Pressung.) Temperatur 25°.

Druck in Atm.	Kette A: E. K. in Volt	Kette A: $5 \cdot 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette B: E. K. in Volt	Kette B: $5 \cdot 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·53118		0·53100	
		2·06		2·02
500	0·53324		0·53302	
		2·07		2·15
1000	0·53531		0·53517	
		1·92		1·97
1500	0·53723		0·53714	

Tabelle 12.

Zweite Serie. (Zweite Pressung.) Temperatur 25°.

Druck in Atm.	Kette A: E. K. in Volt	Kette A: $5 \cdot 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette B: E. K. in Volt	Kette B: $5 \cdot 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·53113		0·53130	
		2·02		2·01
500	0·53325		0·53331	
		2·06		2·04
1000	0·53531		0·53535	
		1·87		1·98
2000	0·53718		0·53733	

Als Mittelwert der in den Tabellen 8 bis inkl. 12 verzeichneten Werte für den Druckkoeffizienten findet man:

$$\frac{dE}{d\pi} \cdot 10^5 \,.\, 5 = \mathbf{1{\cdot}95}$$

oder auch: $E_\pi - E_0 = \mathbf{1{\cdot}95} \,.\, 10^{-3}$ Volt,

während unsere Berechnung dafür $1{\cdot}77 \,.\, 10^{-3}$ Volt ergab.

Überlegt man, dass wir die Kompressibilität der untersuchten Systeme ausser Rechnung lassen mussten, da dieselben nicht bekannt sind, und dass ferner in unsere Rechnung eine so grosse Zahl von Konstanten eingeht, so dürfen wir auch in diesem Falle feststellen, dass unsere Gleichung den Tatbestand beschreibt.

18. Da $(v_1 - v_2)$ in der Gleichung auf S. 300 eine Temperaturfunktion ist, so lässt sich prinzipiell erwarten, dass $\frac{dE}{d\pi}$ sich mit der Temperatur ändert. Obwohl es nun im Zusammenhang mit den etwas veränderlichen Werten von $\frac{dE}{d\pi}$ bei konstanter Temperatur von vornherein nicht wahrscheinlich war, dass der Einfluss der Temperatur auf $\frac{dE}{d\pi}$ sich in einem kleinen Temperaturintervall mit Sicherheit feststellen liess, so haben wir dennoch geglaubt, derartige Versuche anstellen zu sollen. Die bei 25·0° untersuchten Ketten wurden demnach auch bei 15·0° den verschiedenen Drucken unterworfen, während anderseits der Wert von $(v_1 - v_2)$ mittels entsprechender spez. Gewichtsbestimmungen bei dieser Temperatur festgelegt wurde. Da der Gang sämtlicher Experimente dem oben beschriebenen (bei 25·0°) völlig analog war, so können wir uns jetzt kurz fassen. Nur sei bemerkt, dass die Volumänderung des Amalgams beim Austritt eines Grammäquivalents Blei bei 25·0° eine so geringe ist, dass wir für 15·0° denselben Wert angenommen haben, d. h. + 0·173 ccm.

19. Die Tabelle 13 enthält die Ergebnisse sämtlicher bei 15·0° ausgeführten spez. Gewichtsbestimmungen.

Tabelle 13.

Temperatur 15·0°.

	Gewicht in g	Spez. Gew. $d\frac{15 \cdot 0^\circ}{4 \cdot 0^\circ}$	Mittelwert des spez. Gew.	Molekularvolumen
Blei	16·9456	$11{\cdot}347_4$	$11{\cdot}349_3$	**18·248**
	36·1526	$11{\cdot}351_2$		
HgCl	13·8993	$7{\cdot}146_4$	$7{\cdot}147_7$	**32·942**
	13·3754	$7{\cdot}149_6$		
	14·8076	$7{\cdot}147_0$		
$PbCl_2$	14·3984	$5{\cdot}871_5$	$5{\cdot}873_3$	**47·336**
	14·8890	$5{\cdot}875_1$		
Hg	—	$13{\cdot}558_5$	—	**14·751**

Die Gesamtvolumänderung beim Durchgang von 96540 Coulombs ergibt sich auf Grund dieser Zahlenwerte zu:

$$+ 0{\cdot}173 - 9{\cdot}124 - 32{\cdot}942 + 23{\cdot}668 + 14{\cdot}751 = - 3{\cdot}474 \text{ ccm.}$$

Wir finden somit bei 15·0° für 500 Atm.:

$$E_\pi - E_0 = 1{\cdot}05 \,.\, 10^{-6} \,.\, 500 \,.\, 3{\cdot}474 = 1{\cdot}82 \,.\, 10^{-3} \text{ Volt}$$

(bei 25·0° fanden wir $1{\cdot}77 \,.\, 10^{-3}$ Volt).

20. Die Resultate der entsprechenden Druckversuche bei 15·0° findet man in den Tabellen 14 bis inkl. 18 zusammeugestellt.

Tabelle 14.

Erste Serie. (Erste Pressung.) Temperatur 15·0°.

Druck in Atm.	Kette A: E. K. in Volt	Kette A: $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette B: E. K. in Volt	Kette B: $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·53069		0·52878	
500	0·53279	2·10	0·53072	1·94
1000	0·53482	2·03	0·53269	1·97
1500	0·53687	2·05	0·53461	1·92

Tabelle 15.

Erste Serie. (Zweite Pressung.) Temperatur 15·0°.

Druck in Atm.	Kette A: E. K. in Volt	Kette A: $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette B: E. K. in Volt	Kette B: $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·53112		0·52874	
500	0·53320	2·08	0·53070	1·96
1000	0·53521	2·01	0·53265	1·95
1500	0·53720	1·99	0·53459	1·94

Tabelle 16.

Erste Serie. (Dritte Pressung.) Temperatur 15·0°.

Druck in Atm.	Kette A: E. K. in Volt	Kette A: $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette B: E. K. in Volt	Kette B: $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·52940		0·52805	
500	0·53151	2·11	0·52993	1·88
1000	0·53313	1·62	0·53176	1·83
1500	0·53496	1·83	0·53367	1·81

Tabelle 17.

Zweite Serie. (Erste Pressung.) Temperatur 15·0°.

Druck in Atm.	Kette C: E. K. in Volt	Kette C: $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette D: E. K. in Volt	Kette D: $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·52907		0·52960	
500	0·53113	2·06	0·53157	1·97
1000	0·53310	1·97	0·53363	2·06
1500	0·53515	2·05	0·53563	2·00

Tabelle 18.

Zweite Serie. (Zweite Pressung.) Temperatur 15·0°.

Druck in Atm.	Kette C: E. K. in Volt	Kette C: $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette D: E. K. in Volt	Kette D: $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·52897		0·52955	
		2·02		1·99
500	0·53099		0·53154	
		1·97		1·96
1000	0·53296		0·53350	
		1·95		1·97
1500	0·53491		0·53547	

Aus den Tabellen 14 bis inkl. 18 berechnet man als Mittelwert für $5 \,.\, 10^5 \cdot \frac{dE}{d\pi} =$ **1·98** Volt/Atm., während unsere Berechnung (auf S. 313) 1·82 ergab.

III. Untersuchung der Kette Bleiamalgam 30 Gew.-%—$PbCl_2$-Lösung—Pb.

gesättigt

21. Da in dieser Kette ein festes Metall eine der Elektroden bildet und bekanntlich eine solche Elektrode kein scharf definiertes elektrisches Potential aufweist[1]), hatten wir zunächst festzustellen, ob es im Falle des Bleis dennoch gelingt, eine reproduzierbare, scharf definierte Elektrode aus dem reinen Metall zu erhalten. Mehrere Versuche in dieser Richtung schlugen fehl, so z. B. die Herstellung auf elektrolytischem Wege aus Bleinitrat, bzw. Bleichlorid. Schliesslich gelang es uns, eine sehr brauchbare Elektrode zu erhalten, indem wir eine Lösung von Bleijodid in Jodkalium (bei Zimmertemperatur wurde eine gesättigte Lösung von reinem Bleijodid in Jodkalium hergestellt, die sodann auf etwa das dreifache Volumen verdünnt wurde) der Elektrolyse unterwarfen. Die Stromdichte war äusserst gering. Die Stärke des Stroms, die das Blei auf einen 5 cm langen und 0·4 mm starken Platindraht niederschlug, war nur 1 Milliamp. Die Elektrolyse wurde während neun bis zehn Stunden fortgesetzt. Ein günstiges Resultat wurde ebenfalls erhalten bei der Elektrolyse aus Kaliumplumbitlösungen.

Berechnung des Druckeinflusses.

22. Der Mechanismus der Kette ist folgender: Fliessen 96540 Coulombs durch das Element, so wird dem Amalgam 1 g-Äquivalent Blei zugeführt. Wir haben somit die Volumänderung zu ermitteln, die eintritt, falls einer unbegrenzt grossen Menge des Bleiamalgams 1 g-Äquivalent Blei zugesetzt wird.

[1]) Piezochemische Studien I, Zeitschr. f. physik. Chemie **67, 1** (**1909**), **speziell S. 6.**

Die betreffenden Werte von v_1 und v_2 sind bereits früher (siehe S. 308) ermittelt worden; es ergab sich diese Volumänderung zu 0·173 ccm; hierbei ist zu bemerken, dass dieser Wert hier das negative Vorzeichen hat.

Hieraus ergibt sich für 500 Atm. bei 25·0°:

$$E_\pi - E_0 = 1{\cdot}05 \,.\, 10^{-6} \,.\, 500 \,.\, 0{\cdot}173,$$
$$E_\pi - E_0 = \mathbf{0{\cdot}09} \,.\, 10^{-3} \text{ Volt.}$$

Experimentelle Bestimmung des Druckeinflusses.

23. Da, wie die Berechnung zeigte, in diesem Falle ein äusserst geringer Druckeinfluss zu erwarten war, wurden mehrere Ketten zu einer Batterie vereinigt, und zwar nach dem Schema, welches in der Abhandlung: Piezochemische Studien I, S. 40 (Fig. 14), ausführlich beschrieben wurde.

Die Ketten wurden zunächst jede für sich während längerer Zeit (5 bis 7 Tage im Thermostaten bei 25·0°) gehalten. Wiesen dieselben die nämliche E. K. auf, so wurden sie zu einer Batterie vereinigt und in die K. B. eingehängt.

Zu den in den Tabellen 19 bis inkl. 22 erhaltenen Resultaten ist zu bemerken, dass der Druckkoeffizient erst nach der ersten Pressung einen konstanten Wert annahm.

Tabelle 19.
Temperatur 25·0°.
Bleielektrode aus PbJ_2—KJ-Lösung.
(Erste Pressung.)

Druck in Atm.	Batterie E (4 Ketten) E. K. in Volt	$5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·02316	
		0·28
500	0·02344	
		0·49
1000	0·02393	
		0·45
1500	0·02438	

Tabelle 20.
Temperatur 25·0°.
Bleielektrode aus PJ_2—KJ-Lösung.
(Zweite Pressung.)

Druck in Atm.	Batterie E (4 Ketten) E. K. in Volt	$5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·02299	
		0·34
500	0·02333	
		0·36
1000	0·02369	
		0·48
1500	0·02417	

Tabelle 21.

Temperatur 25·0°.

Bleielektrode aus Plumbitlösung.

Druck in Atm.	Batterie F (5 Ketten). (Erste Pressung) E. K. in Volt	$5 . 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·02614	
		0·22
500	0·02636	
		0·55
1000	0·02691	
		0·44
1500	0·02735	

Tabelle 22.

Temperatur 25·0°.

Bleielektrode aus Plumbitlösung.

Druck in Atm.	Batterie F (5 Ketten) (Zweite Pressung) E. K. in Volt	$5 . 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Batterie F (5 Ketten) (Dritte Pressung) E. K. in Volt	$5 . 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·02463		0·02412	
		0·56		0·50
500	0·02519		0·02462	
		0·52		0·57
1000	0·02571		0·02519	
		0·50		0·53
1500	0·02621		0·02572	

Berechnen wir nunmehr aus den Tabellen 20 und 22 den Mittelwert von $\frac{dE}{d\pi}$ pro Element, so finden wir: **0·100**$. 10^{-3}$ Volt,
während die Berechnung: 0·091$. 10^{-3}$ Volt ergab.

IV. Untersuchung der Kette Bleiamalgam 1 Gew.-% — $PbCl_2$-Lösung — $HgCl$—Hg. gesättigt

24. Da die Untersuchungen von Puschin und die von Babinski (vgl. Fig. 3) ergeben hatten, dass die Bleiamalgame, welche weniger als 1·9 Atom-% Blei enthalten, homogene Systeme bilden, so haben wir auch Ketten untersucht, die statt des bisher benutzten heterogenen Amalgams ein homogenes mit 1 Gew.-% Blei enthielten.

Berechnung des Druckeinflusses.

25. Da es sich hier um ein homogenes Bleiamalgam als Elektrode handelt, so hatten wir in erster Linie mittels geeigneter Bestimmungen des spez. Gew. solcher Amalgame den Verlauf der Kurve des spezifischen Volumens derselben in ihrer Abhängigkeit vom Bleigehalt festzulegen.

Dies geschah wiederum auf pyknometrischem Wege, nachdem die zu untersuchenden Amalgame 0·80, bzw. 1·60 Gew.-% Blei auf elektrolytischem Wege im Pyknometer hergestellt waren (vgl. Piezochemische Studien I, speziell S. 26ff.).

Die Tabelle 23 enthält die betreffenden Daten.

Tabelle 23.

Spez. Gew., bzw. spez. Volumen von homogenen Bleiamalgamen bei 25·0°.

Gew.-% *Pb*	Atom-% *Pb* (100x)	Gewicht des Amalgams	Spez. Gew.	$d\,\frac{25\cdot0^\circ}{4\cdot00}$	Molekularvolumen *M*
0·0	0·0	—		$13\cdot534_0$	14·778
0·80	0·77	66·3031 67·2669	$13\cdot525_7$ $13\cdot523_4$	$13\cdot524_5$	14·792
1·60	1·57	64·1645 67·9734	$13\cdot510_6$ $13\cdot515_6$	$13\cdot513_1$	14·809

Das Molekularvolumen lässt sich bei 25·0° durch folgende Gleichung darstellen:

$$M = 14{\cdot}778 + 1{\cdot}975x,$$

worin x die Anzahl Mole Blei pro Mol Amalgam darstellt.

In bekannter Weise (vgl. Piezochemische Studien I, S. 22ff.) lässt sich nun der Schnittpunkt der Tangente an unsere Kurve mit der Ordinatenachse finden. Setzen wir $x = 1$, so ist:

$$M = 16{\cdot}753,$$

und da das Molekularvolumen des Bleis (vgl. S. 308) = 18·278 beträgt, ist die gesuchte Volumveränderung beim Austritt eines Grammäquivalents *Pb* aus einer unbegrenzt grossen Menge des Amalgams gleich

$$\frac{18{\cdot}278 - 16{\cdot}753}{2} = 0{\cdot}762 \text{ ccm.}$$

Die Summe der übrigen Volumveränderungen, die bei der Betätigung dieser Kette eintritt, ist uns bereits bekannt (vgl. S. 309); sie beträgt — 3·541 ccm.

Die Gesamtvolumänderung in der Kette beim Durchgang von 96540 Coulombs beträgt somit:

$$-3{\cdot}541 + 0{\cdot}762 = -\mathbf{2{\cdot}779} \text{ ccm.}$$

Hieraus berechnet sich dann für 500 Atm. Druckdifferenz:

$$E_\pi - E_0 = 1{\cdot}05\,.\,10^{-6}\,.\,500\,.\,2{\cdot}779 = \mathbf{1{\cdot}46}\,.\,10^{-3} \text{ Volt.}$$

Experimentelle Bestimmung des Druckeinflusses.

26. Die Tabellen 24 bis inkl. 26 enthalten die Versuchsdaten. Sie sind ohne weiteres verständlich.

Tabelle 24.

Temperatur 25·0°. (Erste Pressung).

Druck in Atm.	Kette G E. K. in Volt	Kette G $5.10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette H E. K. in Volt	Kette H $5.10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·52588		0·52553	
		1·99		2·19
500	0·52787		0·52772	
		1·56		2·02
1000	0·52943		0·52974	

Dass in diesem Versuch nur bei drei verschiedenen Drucken gemessen wird, liegt in der Tatsache, dass die Einstellung des Druckgleichgewichts hier viel länger (etwa 5 Stunden) dauert, als bei den bisher gemessenen Ketten (etwa $1^1/_2$ Stunden). Es fehlte daher die Zeit, auch bei 1500 Atm. zu messen. Die spätern Versuche wurden deshalb früh am Tage angefangen.

Tabelle 25.

Temperatur 25·0°. (Zweite Pressung.)

Druck in Atm.	Kette G E. K. in Volt	Kette G $5.10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette H E. K. in Volt	Kette H $5.10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·52559		0·52595	
		1·26		1·27
500	0·52685		0·52722	
		1·65		1·49
1000	0·52850		0·52871	
		1·61		1·47
1500	0·53011		0·53018	

Tabelle 26.

Temperatur 25·0°. (Dritte Pressung.)

Druck in Atm.	Kette G E. K. in Volt	Kette G $5.10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette H E. K. in Volt	Kette H $5.10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·52512		0·52542	
		1·69		1·48
500	0·52681		0·52690	
		1·58		1·47
1000	0·52839		0·52837	
		1·54		1·44
1500	0·52994		0·52981	

Bei sämtlichen Versuchen erhielten wir den Eindruck, dass die Einstellung des elektrischen Gleichgewichts um so schneller erfolgt, je höher der Druck ist. Dies könnte möglicherweise auf eine Beschleunigung der Diffusionsgeschwindigkeit durch Druck hinweisen.

Als Mittelwert für $\frac{dE}{d\pi} . 10^5 . 5$ finden wir somit:

$$1·49 . 10^{-3} \text{ Volt},$$

während unsere Berechnung: $1·46 . 10^{-3}$ Volt ergab.

V. Untersuchung der Kette Bleiamalgam 30 Gew.-% — $PbCl_2$-Lösung gesättigt — Bleiamalgam 1 Gew.-%.

27. Da eine Kette, nach diesem Schema zusammengesetzt, bisher noch nicht untersucht worden war, haben wir sie in den Kreis unserer Messungen gezogen. Die eintretende Volumveränderung berechnet sich hier zu:

$$-0{\cdot}762 + 0{\cdot}173 = -0{\cdot}589 \quad \text{(vgl. S. 317 u. 308.)}$$

Daraus findet man pro 500 Atm.:

$$E_\pi - E_0 = 1{\cdot}05 \,.\, 10^{-6} \,.\, 500 \,.\, 0{\cdot}589 = \mathbf{0{\cdot}31 \,.\, 10^{-3}} \text{ Volt.}$$

Oder auch: der hier zu bestimmende Druckkoeffizient ist gleich dem Unterschiede der Druckkoeffizienten unserer unter II und IV untersuchten Ketten, also gleich

$$10^{-3}(1{\cdot}77 - 1{\cdot}46) = 0{\cdot}31 \,.\, 10^{-3} \text{ Volt.} \quad \text{(Vgl. S. 309 u. 317.)}$$

28. Bei der experimentellen Untersuchung des Druckeinflusses fanden wir die in den Tabellen 27 bis inkl. 29 verzeichneten Werte.

Tabelle 27.

Temperatur 25·0°. (Erste Pressung.)

Druck in Atm.	Kette J E. K. in Volt	Kette J $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette K E. K. in Volt	Kette K $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·00800		0·00686	
		0·30		0·70
500	0·00830		0·00756	
		0·15		0·31
1000	0·00845		0·00787	
		0·46		0·37
1500	0·00891		0·00824	

Da bei dieser ersten Pressung sehr unregelmässige Werte für den Druckkoeffizienten gefunden wurden, unterwarfen wir die Ketten einer zweiten Pressung, nachdem sie zunächst wieder einige Zeit auf 1 Atm. Druck gestanden hatten.

Tabelle 28.

Temperatur 25·0°. (Zweite Pressung.)

Druck in Atm.	Kette J E. K. in Volt	Kette J $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette K E. K. in Volt	Kette K $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·00785		0·00712	
		0·30		0·40
500	0·00815		0·00752	
		0·33		0·41
1000	0·00848		0·00793	
		0·37		0·38
1500	0·00885		0·00831	

Tabelle 29.

Temperatur 25·0°. (Dritte Pressung.)

Druck in Atm.	Kette J E. K. in Volt	Kette J $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.	Kette K E. K. in Volt	Kette K $5 \,.\, 10^5 \frac{dE}{d\pi}$ in Volt/Atm.
1	0·00771		0·00741	
		0·31		0·34
500	0·00802		0·00775	
		0·35		0·36
1000	0·00837		0·00811	
		0·40		0·42
1500	0·00877		0·00853	

Zu bemerken ist noch, dass auch bei diesen Ketten das elektrische Gleichgewicht sich ziemlich langsam einstellt (etwa in 4 Stunden), jedoch wirkt auch hier höherer Druck beschleunigend auf die Einstellungsgeschwindigkeit.

Als Mittel finden wir für $\frac{dE}{d\pi} 10^5 \,.\, 5$ den Wert: **0·36**$\,.\, 10^{-3}$ Volt,
während wir oben dafür berechneten: 0·31 $.\, 10^{-3}$ Volt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wurde der Einfluss des Drucks (zwischen 1 und 1500 Atm.) auf die Affinität einer Anzahl reversibler Umwandlungen studiert. Es wurde nachgewiesen, dass die Gleichung:

$$E_\pi - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$$

diesen Einfluss beschreibt.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, im Juni 1911.

Die Eigenschaften der Ölemulsionen.

I. Die elektrische Ladung.

Von

Ridsdale Ellis[1]).

(Aus dem Muspratt Laboratorium für physikalische und Elektrochemie der Universität Liverpool.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 8. 11.)

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit wurde mit der Absicht aufgenommen, einige quantitative Daten über die von den Teilchen einer Emulsion getragene elektrische Ladung zu erhalten. Solche Daten konnten vielleicht von Wert sein, indem sie halfen, Resultate, die im Zusammenhang mit Messungen von Kontaktpotentialen, Oberflächenspannungen und an elektrokapillaren und Kolloiderscheinungen erhalten wurden, zu vereinigen und zu verbinden.

Der Einfluss von Elektrolyten auf elektrokapillare Erscheinungen und daher auf das Berührungspotential ist von Perrin[2]) sehr sorgfältig untersucht worden, auch ist die Wirkung gelöster Stoffe auf die Oberflächenspannung von Bredig und einer grossen Anzahl anderer Beobachter behandelt worden. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten können wir nichts besseres tun, als auf Freundlichs „Kapillarchemie" hinzuweisen, die ausgezeichnete Überblicke über all die verschiedenen Zweige des Gebiets enthält.

Das Kontaktpotential erweist sich nicht als ausschliesslich von der Natur der beiden sich berührenden Stoffe abhängig. So beobachteten Cotton und Mouton[3]), dass kolloide Teilchen von verschiedener Grösse, die im selben Medium suspendiert waren, in einem elektrischen Feld mit ausgesprochen verschiedenen Geschwindigkeiten wanderten. Daher lassen sich die mit flachen oder praktisch flachen Oberflächen erhaltenen Ergebnisse nicht oder wenigstens nicht quantitativ auf Oberflächen

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Journ. Chim. Phys. 2, 601 (1904).

[3]) Journ. Chim. Phys. 4, 365 (1906).

mit äusserst kleinen Krümmungen, wie diejenigen kolloider Teilchen, anwenden.

Die Hauptschwierigkeit bei der Bestimmung des Kontaktpotentials kolloider Teilchen unter verschiedenen Bedingungen liegt in der Leichtigkeit, mit der Koagulation eintritt. Es ist z. B. schwer, den Hardyschen isoelektrischen Punkt zu erhalten, da Koagulation stattfindet, bevor sich das Vorzeichen der Ladung umgekehrt hat. Es sind Versuche gemacht worden, diese Schwierigkeit dadurch zu beheben, dass man die kolloide Lösung mit Gelatine vermischte und das Ganze zu einer Gallerte erstarren liess, aber hiergegen lässt sich der ernste Einwand geltend machen, dass eine dritte Substanz zugefügt worden ist, deren Einfluss auf die fraglichen Erscheinungen man nicht kennt.

Gewöhnliche Suspensionen, die natürlich viel weniger leicht koagulieren als kolloide Lösungen, könnten nicht verwendet werden, wenn nicht die Tatsache hinderlich wäre, dass sich die Teilchen unter dem Einfluss der Schwere zu rasch absetzen oder wenigstens rasch genug, um die genaue Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit in einem elektrischen Felde sehr zu erschweren.

Emulsionen, besonders Ölemulsionen, haben grosse Vorteile in dieser Hinsicht gegenüber andern Emulsionen oder kolloiden Lösungen. Die Kügelchen sind verhältnismässig gross ($2 \cdot 10^{-4}$ cm im Durchmesser), so dass ihre Brownsche Bewegung gering ist, und daher die Teilchen miteinander nicht häufig genug in Berührung kommen, um die Emulsion rasch zum Koagulieren zu bringen. Da ferner das Öl und das Wasser nahezu das gleiche spezifische Gewicht haben, ist die Wirkung der Schwere fast in allen Fällen zu vernachlässigen, und die Emulsion kann unter dem Mikroskop beobachtet werden, denn die Teilchen steigen nicht rasch durch das Präparat auf.

Überdies sind die Kügelchen sphärisch, so dass ihre Grösse mit Genauigkeit bestimmt werden kann, und auch ihr Widerstand gegen die Bewegung durch das Medium, in dem sie suspendiert sind, und andere quantitative Daten sich leicht berechnen lassen.

Ein weiterer Vorteil ist, dass die Oberflächenspannung zwischen dem Öl und dem Medium, in dem es suspendiert ist, für annähernd flache Oberflächen, wenn nicht für eine Oberfläche von sehr kleinem Krümmungsradius, leicht bestimmt werden kann.

Schliesslich hängt die Grösse eines in einer andern Flüssigkeit suspendierten Ölkügelchens wahrscheinlich vollständiger von seiner elektrischen Ladung und seiner Oberflächenspannung ab, als dies bei irgend einer andern Suspension oder kolloiden Lösung der Fall ist.

Die Vorteile, die Emulsionen bieten, machen es wahrscheinlich, dass, wie Donnan[1]) vorhergesagt hat, das Studium der Emulsionen den Weg zu einer rationellen Theorie der Kolloide führen wird.

Zweck.

Die vorliegende Abhandlung ist hauptsächlich einer Prüfung der verschiedenen Methoden zur Messung der von den Ölkügelchen einer Emulsion getragenen elektrischen Ladung und der Untersuchung der jene Ladung hervorbringenden Faktoren gewidmet.

Die Beziehung zwischen der Grösse der Kügelchen und dem Kontaktpotential wird zum Gegenstand einer weitern Mitteilung gemacht werden.

Überblick über frühere Arbeit und Kritik derselben.

Die Methode zur Bestimmung der elektrischen Ladung und des Kontaktpotentials kolloider Teilchen gründet sich auf die Messung der Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen in einem elektrischen Feld bewegen, und auch der Grösse der Teilchen.

Zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloiden oder Suspensionen sind drei Typen von Apparaten benutzt worden:

1. Diejenigen, in denen die Bewegung der einzelnen Teilchen mit einem Mikroskop oder Ultramikroskop beobachtet und gemessen wird.

2. Ein Apparat, der aus einer geraden, mit der kolloiden Lösung vollständig gefüllten und an beiden Enden mit Elektroden versehenen Röhre besteht. Das Kolloid wird von der einen oder der andern Elektrode abgestossen. Dadurch entsteht eine Säule klarer Flüssigkeit, deren Länge von Zeit zu Zeit gemessen wird.

3. Ein aus einem U-Rohr bestehender Apparat, dessen gebogener Teil die kolloide Lösung enthält. Diese ist in beiden Armen mit klarer Flüssigkeit überschichtet. In diesem Falle wird die Wanderung der Grenze zwischen kolloider Lösung und klarer Flüssigkeit gemessen.

Die mikroskopische Methode wurde zuerst von Quincke[2]) verwendet, der die Bewegung von Stärke- und Lycopodiumteilchen in einem Glasrohr mass. Er beobachtete, dass die Teilchen in der Nähe der Oberfläche des Glases mit anderer Geschwindigkeit und sogar in anderer Richtung wanderten, wie diejenigen im Zentrum des Rohrs. Dies erklärte Quincke aus der Tatsache, dass die Glaswände des Rohrs elektrisch geladen sind, so dass das Wasser an der Oberfläche der Rohrwandung in der Rich-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 42 (1899).

[2]) Ann. Phys. Chem. [2] **113**, 513 (1861).

tung des positiven Stroms geführt wird, während alle Stärkekörner in der Richtung des negativen Stroms geführt werden. Beide Bewegungen haben eine dem Potentialgefälle proportionale Geschwindigkeit. Das längs der Oberfläche des Glases mitgeführte Wasser fliesst längs der Röhrenachse wieder zurück. An der Rohrwandung fliesst das Wasser mit den Stärketeilchen rasch und kann die Eigengeschwindigkeit der letztern übertreffen, während im Innern der Röhre die Bewegung der Stärketeilchen durch die Bewegung des Wassers unterstützt wird. Quincke machte indessen keinerlei Versuch, seine numerischen Ergebnisse für den durch diese Wasserzirkulation hervorgerufenen Fehler dadurch zu korrigieren, dass er die Geschwindigkeit in verschiedenen Tiefen mass und die so erhaltenen Werte integrierte, um die tatsächliche relative Geschwindigkeit der Teilchen in bezug auf das Wasser zu erhalten.

Die mikroskopische Methode ist auch von Cotton und Mouton[1]) zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeit von kolloidem Silber, Mastixemulsion usw. benutzt worden. Sie bemerkten ebenfalls, dass die Wanderung der Teilchen nahe der Glasoberfläche derjenigen in der Mitte des Präparats entgegengesetzt gerichtet war.

Cotton und Mouton beobachteten nur diejenigen Teilchen, die sich in der Mitte zwischen dem Deckglas und dem Objektträger befanden, und versuchten keine Integration.

Die Methode des geraden Rohrs wurde von Whitney und Blake[2]) entwickelt, die die Wanderungsgeschwindigkeit kolloider Lösungen von Metallen, Ferrihydroxyd, Preussischblau und einer Quarzsuspension bestimmten.

Burton[3]) weist auf folgende Nachteile des Apparats von Whitney und Blake hin:

1. Die Geschwindigkeit, mit der die Oberfläche der Teilchen in der Lösung sich die Röhre auf- oder abwärts bewegt, ändert sich in einer nicht gleichförmigen Weise mit der Zeit.

2. Der spezifische Widerstand der klaren Flüssigkeit über der Oberfläche der kolloiden Teilchen kann sich dauernd ändern. Dies würde natürlich das Potentialgefälle längs der Röhre in Mitleidenschaft ziehen. Selbst wenn dies berücksichtigt wird, worauf Whitney und Blake Bedacht nahmen, so bleibt doch der spezifische Widerstand der obern klaren Flüssigkeitsschicht immer verschieden von demjenigen der Lösung, ein Umstand, welcher bestrebt sein muss, die Bewegung der Teilchen

[1]) Journ. Chim. Phys. **4**, 365 (1906).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1339 (1904).
[3]) Phil. Mag. [6] **11**, 425 (1906).

an der Trennungsfläche zu beeinflussen, infolge der raschen Änderung des Werts der elektrischen Kraft gerade an der Oberfläche.

3. Die Methode besteht im wesentlichen in einer Kompression des Kolloids, die die absolute Geschwindigkeit der Teilchen verändern kann.

Burton war daher bemüht, einen Apparat und eine Methode zu ersinnen, die von den obigen Mängeln frei sein sollten. Der Apparat Burtons hilft den von ihm erwähnten Mängeln des Whitney und Blakeschen Apparats ab und hat auch den grossen Vorteil, dass die an der Elektrode entstehende Säure, bzw. das Alkali mit der wandernden Grenze nicht in Berührung kommen und so die von den kolloiden Teilchen getragenen Ladungen nicht beeinflussen kann. In dem Whitney und Blakeschen Apparat ist die Kolloidgrenze zu Anfang des Versuchs nur etwa einen Millimeter von der Elektrode entfernt, so dass die durch Elektrolyse hervorgebrachten *H*- oder *OH*-Ionen in die Grenze eintreten und die Geschwindigkeit der Bewegung letzterer sehr wesentlich verändern können. Der Burtonsche Apparat bestand aus einem U-Rohr, an dessen Boden eine Kapillare zu Füllzwecken angebracht war. Das U-Rohr wurde zuerst annähernd halbvoll mit einer klaren Flüssigkeit von derselben Leitfähigkeit wie die Kolloidlösung gefüllt, und dann wurde die kolloide Lösung langsam durch das Kapillarrohr eingelassen. Da die Kolloidlösung schwerer war als die klare Flüssigkeit, vermischte sie sich nicht mit letzterer, sondern verschob dieselbe nur aufwärts, so dass eine klare horizontale Grenze zwischen beiden war. Die Bewegung der Grenzen in den beiden Schenkeln des Rohrs wurde dann mit Hilfe einer Skala gemessen, die rückwärts oder seitwärts von den Schenkeln des Rohrs angebracht war.

Praktisch alle Arbeit über die Wanderung von Kolloiden ist an reinen Lösungen ausgeführt worden. Billitzer und Burton waren dabei fast die einzigen, die die Wirkung von Elektrolyten auf die von den Teilchen getragenen Ladungen quantitativ untersucht haben.

Billitzer[1]) fand, bei Verwendung verschiedener kolloider Metalllösungen, denen er allmählich zunehmende Mengen verschiedener Elektrolyte zufügte, dass die Geschwindigkeit des Teilchens allmählich abnahm und schliesslich ihre Richtung änderte, wodurch angezeigt wird, dass das Vorzeichen der Ladung durch den Zusatz des Elektrolyten verändert worden ist. Er setzte Gelatine und Harnstoff zu seinen Lösungen, um die Koagulation zu verhüten. Whitney und Blake[2]) jedoch widersprechen den ganzen Schlussfolgerungen Billitzers und

[1]) Ann. d. Physik [4] 11, 903 (1903).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

können mit gelatinefreien, kolloiden Lösungen von *Au* und *Pt* seine Resultate nicht reproduzieren. Sie schreiben den von Billitzer beobachteten Richtungswechsel der Wanderung der aufgelösten Gelatine zu.

Burton[1]) gelang es, ohne Zusatz von Harnstoff oder Gelatine quantitative Daten über die Ladungsumkehr zu erhalten. Es wurde Aluminiumsulfat verwendet, da die dreiwertigen Metallionen ein grosses Koagulationsvermögen besitzen, und wenn diese Ionen Koagulation durch Verminderung der Ladung auf den Teilchen hervorrufen, sollte ein sehr kleiner Zusatz von $Al^{\cdots}$ eine erhebliche Wirkung auf die Geschwindigkeit der Teilchen haben, so dass die spezifische Leitfähigkeit und folglich der Strom durch das Kolloid niedrig gehalten werden kann.

Die Wirkung des Zusatzes von beträchtlichen Elektrolytmengen ist nie ohne Verwendung von Gelatine oder Harnstoff bestimmt worden, aus dem Grunde, dass der benutzte Apparat nicht geeignet war. Wie später gezeigt werden wird, ist wegen der Wirkungen der Erhitzung durch den elektrischen Strom weder das U-Rohr, noch das gerade Rohr von Whitney und Blake geeignet, auch passt aus andern Gründen die mikroskopische Methode von Quincke oder Cotton und Mouton nicht ohne gewisse Abänderungen zum Gebrauch für Lösungen, die beträchtliche Mengen von Elektrolyten enthalten.

Vorderhand beruht daher die Kenntnis der elektrischen Ladung kolloider Teilchen in Gegenwart von Elektrolyten fast gänzlich auf Analogie mit Versuchen über elektrische Osmose und direkten Messungen des elektrischen Potentials. Die durch elektrische Osmose erhaltenen Resultate, wie diejenigen von Perrin[2]), sind wegen der Schwierigkeit der Bestimmung der wirksamen Fläche des Durchtritts durch das verwendete Diaphragma rein vergleichender Natur.

Darstellung der Materialien.

Bei der Herstellung der gebrauchten Emulsionen wurden alle Anstrengungen gemacht, einer reinen Öl-Wasseremulsion so nahe wie möglich zu kommen. Zu diesem Zweck wurde besonderes, säurefreies Zylinderöl (Säure, als Ölsäure betrachtet, weniger als 0·3%) in ausgedämpften Jenaer Glaskolben mit CO_2-freiem, destilliertem Wasser geschüttelt. Nach zwei- oder dreitägigem Schütteln wurde die Emulsion ungefähr eine Stunde lang stehen gelassen, um dem nicht emulgierten Öl Zeit zum Aufsteigen an die Oberfläche zu geben. Die unten befindliche Emulsion wurde dann abgehebert und filtriert, um in der Flüssig-

[1]) Phil. Mag. [4] 12, 472 (1906).

[2]) Journ. chim. 2, 601 (1904).

keit noch verbliebene Kügelchen von nicht emulgiertem Öl zu entfernen. Die so hergestellte Emulsion enthält ungefähr einen Teil Öl in 10000 Teilen Wasser und hat eine spezifische Leitfähigkeit von ungefähr $18 . 10^{-6}$ Mho. Der durchschnittliche Durchmesser der Kügelchen ergab sich zu $2{\cdot}0 . 10^{-4}$cm. Die Konzentration des Öls war so klein und in jeder dargestellten Probe so nahezu konstant, dass kein Versuch gemacht wurde, sicher festzustellen, dass die Emulsion immer von der gleichen Konzentration war. Es zeigte sich, dass die Emulsion für keine irgendwie längere Zeit in Glasgefässen aufbewahrt werden kann, weil das sich im Wasser in erheblichem Masse lösende Glas die Ladung auf den Teilchen beeinflusste, auch kleben die Kügelchen aneinander und bilden Aggregate, die sich durch Schütteln nicht leicht zerteilen lassen, so dass wieder eine gleichförmige Emulsion entstünde.

Untersuchung der Methode und des Apparats.

1. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit in Abwesenheit von Elektrolyten.

Die Wanderungsgeschwindigkeit wurde zuerst mit dem Burtonschen Apparat gemessen, aber es zeigte sich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit in den beiden Schenkeln des Rohrs nicht gleich war. Sie betrug für die Einheit des Potentialabfalls (1 Volt/cm), berechnet aus der Geschwindigkeit der abwärts wandernden Grenze (die Emulsion befindet sich dabei oben und die klare Flüssigkeit unten, da die Emulsion das kleinere spezifische Gewicht hat), $4{\cdot}3 . 10^{-4}$ cm/sec, während die aufwärts wandernde Grenze $2{\cdot}86 . 10^{-4}$ cm/sec ergab. Der wahre Wert hingegen war $3{\cdot}33 . 10^{-4}$.

Ferner nahm die abwärts wandernde Grenze allmählich die Gestalt eines nach unten gerichteten abgestumpften Kegels an. Die aufwärts wandernde Grenze nahm die umgekehrte Gestalt an, diejenige eines aufwärts in die Emulsion hineinragenden abgestumpften Kegels. In jedem Falle wurde die zuerst ebene Grenze immer konischer, je längere Zeit verstrichen war.

Der Unterschied in der Geschwindigkeit der beiden Grenzen und auch die Gestalt der letztern kann leicht aus den schon erwähnten Erscheinungen der elektrischen Zirkulation des Wassers erklärt werden. Das Wasser wird längs der Oberfläche des Glases in der der Bewegung der Teilchen entgegengesetzten Richtung geführt und wirkt daher dieser Bewegung entgegen. Das Wasser kehrt längs der Achse des Rohrs zurück und verstärkt somit die Bewegung der Teilchen. Die Gestalt der

hervorgebrachten Grenzen und die Richtung des Flusses des Wassers ist in Fig. 1 dargestellt.

Im Falle der nach unten wandernden Grenze wird die Bewegung der Spitze a'' gemessen, die die Summe der Geschwindigkeiten der Teilchen gegenüber dem Wasser und des Wassers, das längs der Achse des Rohrs zurückfliesst, ergibt.

Fig. 1. (Linke Seite ist Anode.)

Im Falle der aufwärts wandernden Grenze wird nicht die Spitze a' des Kegels gemessen, da diese unsichtbar ist, sondern die Bewegung desjenigen Teils der Hülle von Emulsion um den Kegel, der dünn und durchsichtig genug ist, um ein Ablesen der Skala hinter dem Rohr zu ermöglichen, d. i. des in der Skizze mit b' bezeichneten Teils.

Es ist klar, dass keine dieser Ablesungen die wahre Geschwindigkeit der Teilchen relativ gegen das Wasser gibt, auch wird das Mittel aus beiden Ablesungen nicht den richtigen Wert liefern.

Wenn die obige Erklärung zutrifft, so sollten in einem Rohr von grösserer Weite die Geschwindigkeiten in den beiden Armen voneinander weniger abweichen. Gerade das wurde experimentell gefunden; die angegebenen Geschwindigkeiten beziehen sich in allen Fällen auf die Einheit des Potentialgefälls.

Weites U-Rohr (Durchmesser 2·5 cm):

Geschwindigkeit nach unten $3{\cdot}92 \,.\, 10^{-4}$
„ „ oben $2{\cdot}86 \,.\, 10^{-4}$

Enges U-Rohr (Durchmesser 1·4 cm):

Geschwindigkeit nach unten $4{\cdot}30 \,.\, 10^{-4}$
„ „ oben $2{\cdot}12 \,.\, 10^{-4}$

Lewis[1]) bestimmte die Wanderungsgeschwindigkeit einer Emulsion, die aus demselben Öl hergestellt worden war und unter Verwendung eines Apparats gleicher Art. Er erhielt $4{\cdot}3 \,.\, 10^{-4}$ cm pro sec, was genau mit den mit einer U-Röhre von 1·4 cm Durchmesser erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Leider gibt Lewis den Durchmesser des von ihm

[1]) Z. f. Kolloide 4, 211 (1904).

benutzten Rohrs nicht an, so dass keine weitern Vergleiche angestellt werden können.

Dann wurde der Apparat von **Whitney** und **Blake** mit demselben Emulsionspräparat ausprobiert. Es wurde in diesem Falle ein noch weiteres Rohr, und zwar von einem Durchmesser von 3·0 cm, verwendet. Die Emulsion wanderte aufwärts, und der hier erhaltene Wert war $3{\cdot}60 . 10^{-4}$. Dieser Wert liegt dem nach der mikroskopischen Methode erhaltenen wahren Wert 3·33 viel näher, aber es ist zu beachten, dass er grösser ist, als er sein sollte, während im U-Rohr die Geschwindigkeit der aufwärts wandernden Grenze kleiner ist als der wahre Wert. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass die durch Elektrolyse an der Kathode hervorgebrachten *OH*-Ionen das Kontaktpotential der Kügelchen, die die Grenze bilden, erhöhen.

Ferner besitzt diese Gestalt des Apparats alle Nachteile des U-Rohrs, mit den weitern von **Burton** angedeuteten, und die Annäherung an das Richtige beruht wahrscheinlich auf der gegenseitigen Aufhebung der Wirkung der verschiedenen Fehler.

Die mikroskopische Objektträgermethode wurde hierauf untersucht. Hier wird wegen des kleinen Abstands des Deckglases von dem Objektträger die Wirkung der elektrischen Zirkulation ausgesprochener sein als beim U-Rohr oder der Methode des geraden Rohrs. Durch Verwendung einer Anordnung, in der das Deckglas in bestimmter Entfernung vom Objektträger angebracht ist, ist es möglich, für diese Zirkulationswirkung eine Korrektion einzuführen.

Das Mikroskop wurde auf Ebenen eingestellt, die verschieden tief unter der untern Oberfläche des Deckglases lagen, und die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen in jeder Tiefe direkt gemessen. Es ist natürlich nicht zu vergessen, dass wegen der Brechung die Entfernung, um die sich der Brennpunkt vertikal bewegt, vierdrittelmal so gross ist wie die Entfernung, um die das Mikroskop gehoben oder gesenkt wird. Es war erforderlich, die Geschwindigkeit der Teilchen zu messen, die sich in allen Tiefen unterhalb des Deckglases befinden, von seiner Oberfläche an bis zur halben Entfernung zwischen dem Deckglas und dem Objektträger. Dieser Umstand begrenzte die Tiefe des verwendeten Präparats, da ziemlich starke Vergrösserungen benutzt werden müssen. (In der vorliegenden Arbeit betrug die Vergrösserung 382 Durchmesser). Die passendste Entfernung zwischen dem Deckglas und dem Objektträger wurde zu 0·6 mm gefunden.

Tabelle 1 enthält die Resultate der Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit an einem andern Emulsionspräparat in verschiedenen

Tiefen. Dabei ist jeder Wert das Mittel aus fünf Ablesungen. Diese Resultate sind in Fig. 2 graphisch dargestellt, und der Durchschnittswert der Wanderungsgeschwindigkeit kann aus der Kurve auf die übliche Weise erhalten werden.

Tabelle 1.

Entfernung unterhalb des Deckgläschens in mm	Wanderungsgeschwindigkeit, beobachtet für die Einheit des Potentialgefälls (cm/sec)	Entfernung unterhalb des Deckgläschens in mm	Wanderungsgeschwindigkeit, beobachtet für die Einheit des Potentialgefälls (cm/sec)
0·0	$-0{\cdot}95 \,.\, 10^{-4}$	0·133	$+3{\cdot}00 \,.\, 10^{-4}$
0·013	$-0{\cdot}66$	0·173	$+4{\cdot}00$
0·027	0·00	0·213	$+5{\cdot}00$
0·040	$+0{\cdot}55$	0·267	$+5{\cdot}40$
0·053	$+0{\cdot}72$	0·333	$+5{\cdot}50$
0·062	$+1{\cdot}39$		

Fig. 2. Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit mit der Tiefe.

Aus den folgenden Betrachtungen wird man ersehen, dass die durchschnittliche Geschwindigkeit der Teilchen die tatsächliche Geschwindigkeit der Teilchen relativ zum Wasser ist.

Es sei:

x_1 = Entfernung zwischen Deckglas und Objektträger,

V' = Geschwindigkeit der Teilchen (beobachtet),

V = Tatsächliche Geschwindigkeit der Teilchen relativ gegen das Wasser,

a = Geschwindigkeit des Wassers.

Dann ist: $$V' = V + a,$$

und wenn:

M = mittlere Geschwindigkeit der Teilchen,

so ist:
$$M = \frac{1}{x_1}\int_0^{x_1} V' dx$$
$$= \frac{1}{x_1}\int_0^{x_1} (V + a)\, dx = V + \int_0^{x_1} a\, dx = V,$$

da $\int_0^{x_1} a\, dx$ = Gesamtfluss des Wassers in der Richtung der X-Achse $= 0$.

Daher ist die mittlere Geschwindigkeit die wahre Geschwindigkeit relativ gegen das Wasser.

Aus der angegebenen Kurve kann der Mittelwert der Wanderungsgeschwindigkeit für diese besondere Emulsionsprobe bestimmt werden. Dieser Wert beträgt $3{\cdot}18 \,.\, 10^{-4}$ pro Sekunde für die Einheit des Potentialgefälles (nach der Anode zu).

An der Oberfläche des Glases ist die Geschwindigkeit der Ölteilchen relativ gegen das Glas $0{\cdot}95 \,.\, 10^{-4}$ cm in der entgegengesetzten Richtung, da das an der Oberfläche nach der Kathode fliessende Wasser die Ölkügelchen mit sich zurückreisst.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Ölkügelchen relativ gegen das Wasser durch graphisches Auftragen und Integrieren beruht auf der Annahme, dass das ganze Wasser, das längs der Oberfläche des Glases fliesst, längs der Mitte des Präparats zurückströmt, d. h. dass die algebraische Summe der Mengen Wasser, die einen bestimmten Querschnitt durchfliessen, gleich Null ist. Um festzustellen, ob diese Annahme richtig ist, ist es notwendig, die Möglichkeit elektrokapillarer Bewegung der Flüssigkeit als Ganzes zu verhindern.

Zu diesem Zweck wurde das Deckglas mit Paraffin auf den Objektträger vollständig aufgeklebt. Die unter diesen Bedingungen erhaltene Wanderungsgeschwindigkeit stimmte (innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler) mit derjenigen überein, die erhalten wurde, wenn das Deckglas nicht hermetisch aufgeklebt war. Daher ist die Vorsichtsmassregel des Aufklebens bei der verwendeten Form des Apparats überflüssig, und die obige Annahme zulässig.

Das Anfertigen einer graphischen Darstellung und die Gewinnung eines Mittelwerts aus der so erhaltenen Kurve ist eine mühsame Arbeit, und es wurde die Möglichkeit untersucht, die notwendigen Berechnungen und Korrektionen aus den Messungen an der Oberfläche herzuleiten. Die Möglichkeit, dass zwischen der Geschwindigkeit des Wassers an der Oberfläche des Glases und der Geschwindigkeit in der Mitte des Präparats ein konstantes Verhältnis herrscht, wurde zunächst geprüft.

In den Resultaten, die in Tabelle 1 und Fig. 1 wiedergegeben sind, sind diese Geschwindigkeiten:

Geschwindigkeit des Wassers an der Oberfläche des Glases

$$= 3{\cdot}18 + 0{\cdot}95 = 4{\cdot}13 \, . \, 10^{-4}$$

Geschwindigkeit des Wassers in der Mitte $= 5{\cdot}50 - 3{\cdot}16 = 2{\cdot}34 \, . \, 10^{-4}$

$$\text{Verhältnis } \frac{\text{Geschw. in der Mitte}}{\text{Geschw. an der Oberfl.}} = 0{\cdot}566.$$

Um die Konstanz dieses Verhältnisses zu prüfen, wurde eine Emulsion gebraucht, in der keine Ölkügelchen durch das Wasser nach der Kathode zu mitgerissen werden, d. h. eine solche, in der die Geschwindigkeit der Ölkügelchen relativ gegen das Wasser grösser ist als die Geschwindigkeit des Wassers an der Oberfläche des Glases relativ gegen das letztere. Solche Bedingungen liegen vor, wenn eine Emulsion $^1/_{1000}$-norm. in bezug auf *NaOH* gemacht wird.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 angegeben, und die entsprechende Kurve zeigt Fig. 3. In diesem Falle ist die wahre Geschwindigkeit des Öls gegenüber dem Wasser $= 5{\cdot}08 \, . \, 10^{-4}$ cm, und die beobachtete Geschwindigkeit an der Oberfläche des Glases $= 1{\cdot}60 \, . \, 10^{-4}$. Daher beträgt die Geschwindigkeit des Wassers an der Oberfläche des Glases $5{\cdot}08 - 1{\cdot}60 = 3{\cdot}48 \, . \, 10^{-4}$. Die Geschwindigkeit des Wassers im Innern $= 7{\cdot}04 - 5{\cdot}08 = - 1{\cdot}96 \, . \, 10^{-4}$.

Fig. 3. Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit mit der Tiefe.

Das Verhältnis $= \frac{1{\cdot}96}{3{\cdot}48} = 0{\cdot}563$, was sich äusserst befriedigend mit dem aus Fig. 2 erhaltenen Wert 0·566 deckt. Dieses Verhältnis hängt von der Entfernung zwischen dem Deckglas und dem Objektträger ab; so betrug es 0·61, wenn diese Entfernung auf 0·34 mm herabgemindert wurde. Ferner hängt die Konstanz dieses Verhältnisses wahrscheinlich auch von der Viskosität der Emulsion ab. Wenn die Viskosität infolge

Arbeitens bei einer höhern Temperatur erniedrigt wird, so wird die Flüssigkeitsmenge, welche durch die Wirkung der sich bewegenden Schicht an der Glasoberfläche nach der Kathode zu geschleppt wird, kleiner sein, obgleich die Geschwindigkeit der Schicht dieselbe sein wird. Daher wird die Geschwindigkeit längs der Achse verringert und somit auch das Verhältnis in entsprechendem Masse vermindert werden. Indessen wurden fast alle Versuche zwischen 17 und 20° ausgeführt, so dass die obige Fehlerquelle, wenn sie überhaupt eine ist, fast sicher vernachlässigt werden kann.

Tabelle 2.

Entfernung unter Deckglas in mm	Wanderungs-geschwindigkeit cm/sec
0	$+1.60 \cdot 10^{-4}$
0.013	+ 1.92
0.027	+ 2.28
0.040	+ 2.82
0.053	+ 3.12
0.133	+ 5.20
0.200	+ 6.30
0.333	+ 7.00

Unter der Annahme, dass dieses Verhältnis den Wert 0.565 hat, lässt sich die Geschwindigkeit des Teilchens relativ gegen das Wasser folgendermassen berechnen:

Es sei:

V = wahre Geschwindigkeit des Teilchens gegen das Wasser,

V_{ps} = beobachtete Geschwindigkeit des Partikelchens an der Oberfläche des Glases,

V_{pc} = beobachtete Geschwindigkeit des Partikelchens im Zentrum der Flüssigkeit,

V_{ws} = Geschwindigkeit des Wassers an der Oberfläche des Glases,

V_{wc} = Geschwindigkeit des Wassers im Zentrum der Flüssigkeit,

und wir nehmen Geschwindigkeiten nach der Anode zu als +.

Nun ist: $$V = V_{ps} - V_{ws} \quad (1)$$

und: $$V_{wc} = -0.565\, V_{ws}, \quad (2)$$

aber: $$V = V_{pc} - V_{wc} \quad (3)$$

$$= V_{pc} + 0.565\, V_{ws}. \quad (4)$$

Setzen wir (1) und (4) gleich:

$$V_{ps} - V_{ws} = V_{pc} + 0.565\, V_{ws}.$$

Daher: $$-1.565\, V_{ws} = V_{pc} - V_{ps}.$$

oder:
$$V_{ws} = -\frac{V_{pc} - V_{ps}}{1{\cdot}565}.$$

Daher aus (1):
$$V = V_{ps} + \frac{V_{pc} - V_{ps}}{1{\cdot}565}.$$

Ausser der Anbringung von Korrektionen für die Wirkungen der elektrischen Konvektion des Wassers muss die Änderung der Geschwindigkeit infolge der Änderung der Temperatur und des Potentialabfalls an den Elektroden (der der Zersetzungsspannung der vorhandenen Elektrolyten entspricht) berücksichtigt werden.

Burton[1]) zeigte, unter Verwendung kolloider Silberlösungen, dass die Zunahme der Wanderungsgeschwindigkeit mit Steigerung der Temperatur genau proportional der Abnahme der Viskosität (oder des Koeffizienten der innern Reibung) des Mediums für jene Temperatursteigerung war. Nun beträgt die Änderung der Viskosität von Wasser für 1° bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 2·8%, so dass die Temperatur der verwendeten Lösung angegeben werden sollte; und um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, sollte die Wanderungsgeschwindigkeit auf die Geschwindigkeit bei 25° reduziert werden. Da ein Objektträger benutzt wird, kann seine Temperatur nicht durch einen Thermostaten usw. auf 25° erhalten werden, sondern es muss statt dessen die Temperatur angenommen und dementsprechend eine Korrektion angebracht werden. Auch ist, um Erhitzung zu vermeiden, ein Trog mit Wasser zwischen das Mikroskop und die Lichtquelle zu setzen.

Fig. 4. Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit mit der Badspannung.

Cotton und Mouton haben offenbar den Spannungsabfall an der Elektrode vollständig vernachlässigt, und da bei der Methode mit dem Mikroskopobjektträger die benutzten Spannungen verhältnismässig niedrig sind, verursacht seine Vernachlässigung sehr erhebliche Fehler.

Dieser Spannungsabfall wurde dadurch bestimmt, dass man die Wanderungsgeschwindigkeit bei verschiedenen, niedrigen Spannungen mass und die Geschwindigkeiten

[1]) Phil. Mag. [6] **11, 425** (1908).

und die angelegten elektromotorischen Kräfte graphisch auftrug (Fig. 4). Zu diesem Zweck wurde ein Objektträger benutzt, bei dem die Elektroden sich nahe beieinander befanden, so dass die Wirkung des Potentialabfalls an den Elektroden deutlicher hervortreten musste. Der Wert des so erhaltenen Potentialabfalls betrug 1·45 Volt.

Um ferner zu sehen, ob die Geschwindigkeit der Teilchen der Spannung streng proportional ist, wurde die angelegte E. K. auf 36 Volt erhöht, und die gemessene Geschwindigkeit erwies sich innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler genau proportional dem Potentialgefälle.

Um die Fehler infolge von Überspannung oder infolge von fehlerhafter Bestimmung der Zersetzungsspannung zu vermindern, wurden die Elektroden so weit wie möglich voneinander angebracht, indem Deckgläschen von 5 cm Länge Verwendung fanden, und die Platindrahtelektroden wurden so weit getrennt befestigt, dass die Deckgläschen den Abstand zwischen ihnen gerade noch überbrückten. Es zeigte sich jedoch bei solchen langen Deckgläsern, dass dieselben durch kapillare Anziehung durchgebogen wurden, bis sich Deckglas und Objektträger in der Mitte beinahe berührten. Um dies zu verhindern, und um die Entfernung zwischen beiden konstant und gleich 0·6 mm zu halten, wurde das Deckgläschen auf zwei Glaskapillaren oder Glasstäbchen von sehr annähernd diesem Durchmesser gestützt, und diese wurden auf den Objektträger seiner Längsrichtung nach und einander parallel angeordnet, gelegt. Die Anordnung der Mikroskopobjektträger zeigt Fig. 5.

Fig. 5.

2. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Elektrolyten.

Wenn in der Emulsion Elektrolyte in erheblicherm Masse vorhanden sind, verhindert die Entwicklung von Gasen an der Elektrode die Vornahme befriedigender Ablesungen mittels des oben beschriebenen mikroskopischen Apparats. Der Stoss, den die Flüssigkeit empfängt,

wenn sich zwei kleine Bläschen zu einem grössern vereinigen, genügt, um die Kügelchen über das ganze Gesichtsfeld des Mikroskops schiessen zu lassen.

Des weitern ist es wahrscheinlich, dass, da das Volumen des an der Kathode in Freiheit gesetzten Wasserstoffs doppelt so gross ist wie das Volumen des an der Anode gebildeten Sauerstoffs, eine Bewegung der Flüssigkeit im ganzen stattfindet. Überdies vermindert die Gegenwart von Gasblasen an der Oberfläche der Elektrode den Querschnitt der leitenden Flüssigkeit an jener Stelle, so dass das Potentialgefälle in der Nachbarschaft der Elektrode stark erhöht und dasjenige in der Hauptmenge der Flüssigkeit entsprechend herabgesetzt wird.

Wegen der Schwierigkeiten, die durch die Gasentwicklung verursacht werden, wurde die Burtonsche U-Rohrmethode probiert. In diesem Falle aber werden die Ablesungen nicht durch die Gasentwicklung, sondern wegen der Konvektion, die durch die Erhitzung der Flüssigkeit infolge des Stromdurchgangs hervorgerufen wird, unmöglich gemacht. Das Rohr wurde in einigen Fällen in ein Wasserbad bei Zimmertemperatur gesetzt, im andern war es vollkommen frei, und in beiden Fällen ergaben sich dieselben Resultate.

Bei Verwendung von 230 Volt und so verdünnten Lösungen, wie $^1/_{100}$-norm. HCl, traten Konvektionsströme auf, und die Grenzen verschwanden fast sofort. Es wurde dann ein U-Rohr von geringem Durchmesser ausprobiert, um festzustellen, ob die Wirkung der Konvektionsströme so ausgesprochen sein würde, aber der Unterschied im Durchmesser hatte keinen nennenswerten Einfluss. Da die Erwärmung dem Quadrat des Stroms (oder der Spannung) proportional ist, wurde die angelegte Spannung auf ungefähr 12 Volt vermindert. Versuche wurden mit $^1/_{10}$-norm. HCl ausgeführt, da beabsichtigt war, die Geschwindigkeit in Lösungen bis zu dieser Konzentration zu bestimmen, und es ergaben sich einige merkwürdige Resultate.

Wenn ein grosses U-Rohr benutzt wurde, wanderten beide Grenzen aufwärts, d. h. in entgegengesetzten Richtungen. Dann wurde ein kleines U-Rohr benutzt, aber in diesem Falle wanderten beide Grenzen nicht auf-, sondern abwärts. In einem U-Rohr von mittlerer Grösse fand in keinem Schenkel des Rohrs Bewegung statt.

Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 3 angegeben.

In jedem Falle wanderten die Grenzen nur einige Millimeter, bevor sie durch Konvektionsströme undeutlich gemacht wurden, so dass die angegebenen Zahlen in jedem Falle nur die Grössenordnung der Erscheinungen anzeigen.

Tabelle 3.

Emulsion, $^1/_{10}$-norm. in bezug auf HCl.

Geschwindigkeit der Bewegung der Grenze für Einheit des Potentialgefälls in cm/sec.

Durchmesser des U-Rohrs in cm	Anodenarm	Kathodenarm
2·5	$+ 18 . 10^{-4}$	$- 18 . 10^{-4}$
1·4	0·0	0·0
0 9	$- 17 . 10^{-4}$	$+ 10 . 10^{-4}$

Wie früher sind die Geschwindigkeiten nach der Anode als + angenommen.

Die obigen Erscheinungen lassen sich möglicherweise folgendermassen erklären:

Eine dünne Schicht von Wasser oder Emulsion wird wahrscheinlich rasch an den kalten Wänden des Rohrs hinunterlaufen, welches immer dessen Durchmesser sein mag. Das hinunter fliessende Wasser muss durch eine gleiche Menge in entgegengesetzter Richtung strömender Flüssigkeit aufgewogen werden. Dort, wo das Rohr von grossem Durchmesser ist, wird der bei weitem grössere Teil der Flüssigkeit und Emulsion sich aufwärts bewegen, mit einer Geschwindigkeit, die viel kleiner ist als diejenige, mit welcher das kältere Wasser an der Oberfläche des Rohrs nach abwärts fliesst. Da diese letztere Schicht von Emulsion verhältnismässig dünn ist und sich leicht mit der klaren Flüssigkeit vermischt, wird die augenscheinliche Bewegung der Grenze nach oben gerichtet sein.

Im Falle eines kleinen Rohrs ist der Querschnitt so klein, dass der innere Teil rasch nach oben fliessen wird, und die äussern Teile, denen eine kleinere Menge Wasser zur Verdünnung zur Verfügung steht, werden die sichtbare Grenze bilden — daher scheint in diesem Falle die Grenze abwärts zu wandern. In einem mittelgrossen Rohr, in dem sich die beiden Wirkungen gegenseitig aufheben, wird keine Wanderung beobachtet.

Ob nun die obige Erklärung richtig ist oder nicht, so leuchtet jedenfalls ein, dass die U-Rohrmethode für Elektrolyte von dieser Konzentration nutzlos ist.

Der Apparat von Whitney und Blake ist nicht verwendbar, da die Entfernung, über die man die Grenze wandern lassen kann, bevor Konvektionsströme einsetzen, nur einige Millimeter beträgt, und so überschreitet die Grenze den Rand des Goldschlägerhäutchens nicht, bevor die Flüssigkeit genügend stark erhitzt worden ist, damit die Grenzen zerstört werden. Daher wurde wieder auf die Methode mit dem mikroskopischen Objektträger zurückgegriffen. Um die Wirkungen der Gas-

blasen auszuschalten, wurde der Apparat zunächst so abgeändert, dass die Gase frei entweichen konnten. Den so abgeänderten Apparat zeigt Fig. 6. Er bestand aus einem Stück Glasplatte, in die Löcher eingebohrt waren. In diese sind passende Rohre eingeschliffen. Das Deckglas und seine Stützröhrchen oder -stäbchen sind ebenso angeordnet wie früher. Selbst mit dieser Vorrichtung, die die gebildeten Bläschen oder Gase frei entweichen liess, ergab sich, dass die Bildung einer Gasblase aus der Elektrode oder die Vereinigung zweier kleiner Gasbläschen zu einem grossen ausreichte, um den Kügelchen eine stossweise hin und her gerichtete Bewegung zu erteilen. Um dies zu verhüten, wurden der Flüssigkeit in der Nähe der Elektroden Depolarisatoren zugefügt, oder es wurden in manchen Fällen unpolarisierbare Elektroden benutzt. Befriedigende Resultate wurden z. B. bei Verwendung von Cu-Elektroden und Zusatz von $CuSO_4$ zur Flüssigkeit, sowohl an der Kathode wie an der Anode, erhalten. Die zugefügte $CuSO_4$-Lösung soll dieselbe Leitfähigkeit haben wie die Emulsion, die den gegebenen Elektrolyten enthält, damit der Potentialabfall konstant ist, so dass sich die Wanderungsgeschwindigkeit bestimmen lässt. Oder aber, als Alternative, das Material der Elektroden kann so gewählt werden, dass sich die Anode löst und einen unlöslichen Niederschlag bildet, so dass nicht nur kein Gas gebildet wird, sondern, da die Produkte der Elektrolyse unlöslich sind, die Natur der Lösung durch den Stromdurchgang keine Beeinflussung erfährt, während zur Kathode ein solches Material gewählt wird, dass sie den gebildeten Wasserstoff absorbiert, z. B. Palladiumblech.

Fig. 6.

Die Stützröhrchen müssen in bestimmter Stellung angekittet werden, wenn das Potentialgefälle genau berechnet werden soll, da andernfalls der Querschnitt der Flüssigkeit unter dem Mikroskopobjektträger für jeden Versuch ein anderer ist, und die Kalibrierung des Apparats nicht

richtig sein wird. Wenn dann die elektrische Zirkulation, wie oben beschrieben, berücksichtigt wird, und das Potentialgefälle in diesem Punkte bekannt ist, kann die Wanderungsgeschwindigkeit berechnet werden.

Um das Verhältnis zwischen dem Potentialgefälle in der Mitte des Objektträgers und der angelegten E. K. (vermindert um die Zersetzungsspannung) zu bestimmen, wird reine Emulsion benutzt, deren Wanderungsgeschwindigkeit schon bestimmt worden ist. Der modifizierte Apparat wird dann mit der Emulsion gefüllt, und die Geschwindigkeit der Teilchen gemessen. Da die Wanderungsgeschwindigkeit derselben Emulsionsprobe für die Einheit des Potentialgefälles bestimmt worden ist, so lässt sich das Potentialgefälle, das nötig ist, um die beobachtete Geschwindigkeit hervorzubringen, berechnen. Daher kann das Verhältnis:

$$\frac{\text{Potentialgefälle in der Mitte des Objektträgers}}{\text{angelegte E. K. (vermindert um Zersetzungsspannung)}} = \text{konst.}$$

erhalten werden. Es wird angenommen, dass dieses Verhältnis für alle Spannungen konstant ist, wenn die Flüssigkeit durchweg dieselbe Leitfähigkeit besitzt.

Für den benutzten Apparat ergab sich diese Konstante zu 0·168.

Wo ein Depolarisator wie $CuSO_4$ sowohl im Anoden- wie im Kathodenraum mit Kupferelektroden benutzt wurde, ist angenommen worden, dass die Zersetzungsspannung Null war. In andern Fällen musste die Zersetzungsspannung entweder nach der schon bei der reinen Emulsion beschriebenen Methode oder nach den üblichern Methoden zur Messung der Zersetzungsspannung ermittelt werden.

Erörterung des mikroskopischen Apparats.

Die mikroskopische Methode hat den Vorteil, dass die gemessene Geschwindigkeit diejenige der Teilchen in der intergranularen Flüssigkeit selbst ist und nicht diejenige der Grenze zwischen der Emulsion oder kolloiden Lösung und einer andern Flüssigkeit von anderer Zusammensetzung.

Ferner ist die Zeit zur Ausführung einer Messung so kurz, dass die Produkte der Elektrolyse nicht die Zeit haben, die Kügelchen in der Mitte des Objektträgers, wo die Messungen ausgeführt werden, zu erreichen. So braucht, wenn 10 Ablesungen von einer durchschnittlichen Dauer von je 10 bis 15 Sekunden vorgenommen werden, die Gesamtzeit, während welcher der Strom geschlossen ist, nicht mehr als zwei Minuten 30 Sekunden zu betragen.

Die an den Elektroden stattfindende Elektrolyse wird natürlich das Potentialgefälle etwas ändern und dahin streben, dasselbe dem Objektträger entlang ungleichförmig zu gestalten. Indessen kann dieser Übelstand offenbar vernachlässigt werden, da sich die Geschwindigkeit während der kurzen, zur Beobachtung verwendeten Zeit als konstant erweist.

Die an den Elektroden entwickelte Gasmenge ist bei Emulsionen in destilliertem Wasser zu klein, um einen Einfluss zu haben, wenn dagegen Elektrolyte zugefügt werden, muss die Gasentwicklung durch Verwendung nichtpolarisierbarer Elektroden oder durch andere Hilfsmittel vermieden werden.

Der grösste Mangel der mikroskopischen Methode besteht in den Schwankungen der Ablesungen, die bei der Messung der Geschwindigkeit der Teilchen, insbesondere derjenigen an der Oberfläche des Glases, erhalten werden.

Wie von Cotton und Mouton hervorgehoben worden ist, bewegen sich Teilchen von verschiedener Grösse mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Besonders gut ist dies an der Oberfläche des Glases erkennbar, wo die Bewegung die Differenz zweier sich nahezu das Gleichgewicht haltender Bewegungen ist, einer solchen des Wassers gegen die Kathode und einer solchen der Kügelchen gegen die Anode. Um Fehler aus dieser Quelle nach Möglichkeit zu vermindern, wurde die Bewegung von Kügelchen beobachtet, die möglichst einen Durchmesser von $2 \cdot 10^{-4}$ cm hatten, da dieser Durchmesser der Durchschnittsgrösse der die Emulsion bildenden Teilchen entsprach.

Was die Genauigkeit der Geschwindigkeitsmessungen anbetrifft, so sind die folgenden Ergebnisse an einer Emulsion von reinem Wasser und reinem Öl typisch:

Geschwindigkeit an der Oberfläche.

Zeit in Sekunden, erforderlich zum Durchlaufen von 10 Teilstrichen auf dem Mikrometerokular.

	Zeit		Abweichung
	11·4		— 0·3
	8·0		— 3·7
	15·0		+ 3·3
	11·7		0·0
	12·6		+ 1·6
Mittel	11·7	Mittlere Abweichung	1·8

Mittlerer Fehler des Mittelwerts $= \pm 0{\cdot}9$ Prozentischer Fehler $= \pm 7{\cdot}7\,\%$

Wanderungsgeschwindigkeit $= 0{\cdot}95 \cdot 10^{-4} \pm 0{\cdot}073 \cdot 10^{-4}$ cm/sec.

Geschwindigkeit in der Mitte.

Zeit in Sekunden, notwendig zum Durchlaufen von 10 Teilstrichen des Mikrometerokulars.

	2·0		0·0
	2·1		+ 0·1
	2·0		0·0
	2·0		0·0
	1·9		− 0·1
Mittel	2·0	Mittlere Abweichung	0·04

Mittlere Abweichung des Mittelwerts = 0·02 Prozentischer Fehler = 1 %

Wanderungsgeschwindigkeit = $5·5 . 10^{-4} \pm 0·055 . 10^{-4}$ cm/sec.

Es darf indessen nicht vergessen werden, dass ein grosser prozentischer Fehler in der Bestimmung der Geschwindigkeit an der Oberfläche viel weniger wichtig ist als ein grosser prozentischer Fehler in der Bestimmung der Geschwindigkeit in der Mitte, da die erstere Geschwindigkeit im Vergleich zur Geschwindigkeit in der Mitte klein ist.

Die Formel für die Wanderungsgeschwindigkeit ist:

$$V = V_{ps} + \frac{V_{pc} - V_{ps}}{1·565} = \frac{0·565\, V_{ps} - V_{pc}}{1·565}.$$

Daher wird die Wirkung eines grossen prozentischen Fehlers der Geschwindigkeit an der Oberfläche noch weiter abgeschwächt, da die Geschwindigkeit an der Oberfläche bei Berechnung des tatsächlichen Werts halbiert wird.

Für die oben angegebenen Daten sind die Fehlergrenzen des Resultats:

$$\pm \frac{0·073}{0·56} + 0·055 = \pm 0·09.$$

Da die nach der obigen Formel berechnete Wanderungsgeschwindigkeit $3·33 . 10^{-4}$ beträgt, ist die prozentische Fehlergrenze 2·7 %.

Die mikroskopische Methode kann ebenso wohl für ultramikroskopische wie für mikroskopische Teilchen benutzt werden, wenn nicht die Teilchen so klein werden, dass die Brownsche Bewegung sich so heftig gestaltet, dass die Bewegung eines einzelnen Partikelchens nicht mehr verfolgt werden kann.

Ausser zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit suspendierter Teilchen kann die Methode mit dem mikroskopischen Objektträger auch dazu verwendet werden, das Kontaktpotential an der Oberfläche des Glases zu ermitteln. Das Berührungspotential ist proportional der Geschwindigkeit, mit der sich das Wasser relativ gegen das Glas

bewegt und kann aus letzterer mittels der Formel berechnet werden, auf die **Freundlich** in seiner Kapillarchemie[1]) hinweist:

$$u = \frac{EHD}{4\pi\eta} \quad \text{oder} \quad E = \frac{4\pi\eta u}{HD}.$$

Hier ist:

u = Geschwindigkeit in cm pro sec,
E = Potential Glas-Flüssigkeitsgrenzfläche in elektrostatischen Einheiten,
H = Potentialgefälle in elektrostatischen Einheiten pro cm,
D = Dielektrizitätskonstante des flüssigen Mediums,
η = Koeffizient der innern Reibung für das Medium.

Bei der Berechnung des Kontaktpotentials nach dieser Formel ist zu berücksichtigen, dass η und D von der Temperatur abhängig sind. Letzteres wird auch durch die Gegenwart von Elektrolyten beeinflusst, wie dies auch für ersteres in geringem Masse zutrifft. Indessen beeinflussen Elektrolyte die Dielektrizitätskonstante nicht, wenn die Leitfähigkeit der Lösung nicht grösser als $2{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$ wird[2]).

Die Dielektrizitätskonstante von reinem Wasser wird durch die folgende Gleichung **Drudes**[3]) angegeben:

$$D = 88{\cdot}23 - 0{\cdot}4044\,t + 0{\cdot}001035\,t^2.$$

Die elektrische Ladung auf den Teilchen kann mittels einer modifizierten Gestalt des **Stokes**schen Gesetzes berechnet werden:

$$e = \frac{6\pi\eta r u}{H},$$

wo r den Radius des Teilchens bedeutet.

Die Versuche von **Perrin**[4]) deuten darauf hin, dass das **Stokes**sche Gesetz innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen für Kügelchen von $^1/_{10}$-Mikron Radius gelten, was viel weniger ist als der durchschnittliche Radius der Kügelchen in den benutzten Emulsionen.

Experimentelle Ergebnisse.

Es wurden für eine Anzahl von Ölen und andern Stoffen, mit destilliertem Wasser emulgiert, die Wanderungsgeschwindigkeiten bestimmt, und die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Das säurefreie Öl war ein hochgradig reines Kohlenwasserstofföl

---

[1]) S. 229.
[2]) **Palmer**, Phys. Review **14**, 38 (1902).
[3]) Wied. Ann. **59**, 17 (1896).
[4]) Compt. rend. **147**, 595 (1908).

und das besondere säurefreie Öl war dasselbe Öl noch weiter gereinigt. Sein Säuregehalt war niedriger als 0·03 %. (Die Säure als Ölsäure betrachtet.)

Die Kontaktpotentiale an der Öl-Wassergrenzfläche und die durchschnittliche Ladung auf den Kügelchen wurden nach den eben erwähnten Formeln berechnet, nämlich:

$$E = \frac{4\pi\eta u}{HD},$$

die sowohl für ebene als für sphärische Oberflächen gilt und daher zur Berechnung des Potentials an der Glas-Wassergrenzfläche benutzt wurde, und:

$$e = \frac{6\pi\eta r u}{H}.$$

Tabelle 4.

Wanderungsgeschwindigkeiten pro Einheit des Potentialgefälles in Mikrons bei 25°.

Emulgierte Substanz	Geschwindigkeit d. Teilchen an der Oberfläche des Glases	Geschwindigkeit d. Teilchen in der Mitte	Geschwindigkeit d. Teilchen relativ gegen das Wasser	Geschwindigkeit d. Wassers relativ gegen das Glas	Elektr. Pot. in Volt an Öl-Wasser-Grenzfläche	Elektr. Pot. in Volt an Glas-Wasser-Grenzfläche
Besonders säurefreies Öl	{ — 1·08	+ 6·25	+ 3·59	— 4·67	0·050	0·064
	{ — 0·27	+ 6·22	+ 3·85	— 4·12	0·053	0·057
Säurefreies Öl	+ 0·57	+ 5·66	+ 3·24	— 2·67	0·045	0·037
Kahlbaums flüssiges Paraffin	— 0·27	+ 4·75	+ 2·93	— 3·20	0·040	0·044
Zylinderöl (3 % Wollfett)	0·0	+ 3·64	+ 2·70	— 0·96	0·050	0·013
Wasserlösliches Öl	+ 2·93	+ 5·86	+ 4·80	— 2·93	0·066	0·040
Anilin (frisch destilliert)	— 1·24	+ 5·60	+ 3·11	— 4·35	0·043	0·060
Chloroform	— 2·00	+ 2·70	+ 1·00	— 3·00	0·014	0·041
Gummigutt	— 0·72	+ 3·25	+ 1·81	— 2·53	0·025	0·035
Mastixharz	— 0·35	+ 2·98	+ 1·77	— 2·12	0·024	0·029

Geschwindigkeiten zur Anode +.

Der Radius einer Anzahl Kügelchen in einer Emulsion von besonders säurefreiem Öl wurde gemessen, und der durchschnittliche Radius ergab sich zu $1{\cdot}01 \,.\, 10^{-4}$ cm. Die Wanderungsgeschwindigkeit u bei 25° wurde zu 3·59 bis $3{\cdot}85 \,.\, 10^{-4}$ cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt pro cm oder 10·78 bis $11{\cdot}55 \,.\, 10^{-2}$ cm/sec für eine elektrostatische Potentialeinheit pro cm gefunden. Nach diesen Daten beträgt, unter der Annahme, dass $\eta = 0{\cdot}00891$, die durchschnittliche Ladung e auf jedem Kügelchen $2{\cdot}05 \,.\, 10^{-6}$ bis $2{\cdot}18 \,.\, 10^{-6}$ elektrostatische Einheiten.

Diese Ladung ist sehr viel grösser als diejenige auf Flüssigkeitströpfchen oder festen Partikelchen, die in einem Gase suspendiert sind. So fand Wilson die Ladung auf einem durch Kondensation entstandenen Wassertropfen zu $3{\cdot}1 . 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten. Ähnlich fand Przibram [1]), dass die Ladung auf kondensierten Alkoholtropfen $3{\cdot}8 . 10^{-10}$ betrug. Ehrenhaft [2]) fand für Silberteilchen, die in Luft suspendiert waren, dass ihre Ladung $4{\cdot}46 . 10^{-10}$ war, wobei der durchschnittliche Durchmesser der Teilchen $3{\cdot}3 . 10^{-5}$ cm betrug. Ähnlich lag für Zinkteilchen vom Radius $4{\cdot}7 . 10^{-6}$ die Ladung zwischen 4·51 und $4{\cdot}68 . 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten. De Broglie [3]), der über Tabakrauch arbeitete, fand, dass für Teilchen von einem Radius von $4{\cdot}9 . 10^{-6}$ cm die Ladung $4{\cdot}5 . 10^{-10}$ betrug, während für Teilchen von grösserm Radius ($5 . 10^{-5}$ cm) eine viel grössere Ladung erhalten wurde.

So ist, obgleich der Radius der Kügelchen in der Emulsion nur das Zwei- bis Dreifache des Radius der von Ehrenhaft beobachteten Silber- oder Zinkteilchen und das Zehnfache des Radius der de Broglieschen kleinern Rauchteilchen beträgt, die Ladung ungefähr 5000 mal so gross.

Das Kontaktpotential zwischen den Ölkügelchen und dem Wasser ist indessen von der gleichen Grössenordnung wie das zwischen andern suspendierten Teilchen und Wasser.

Wie man aus der oben angegebenen Gleichung ersehen wird, hängt das Kontaktpotential nur von der Wanderungsgeschwindigkeit und nicht von der Grösse des Teilchens ab. So fand Quincke [4]), dass die Wanderungsgeschwindigkeit von Lycopodiumteilchen in einem elektrischen Feld von Einheitsstärke $2{\cdot}5 . 10^{-4}$ cm/sec betrug, woraus sich ein Kontaktpotential von 0·037 Volt berechnet. Whitney und Blake [5]) erhielten für die Wanderungsgeschwindigkeit von suspendiertem Quarz $3{\cdot}0 . 10^{-4}$ cm/sec, für Ferrihydroxyd $3{\cdot}0 . 10^{-4}$, für kolloides Gold $4{\cdot}0 . 10^{-4}$, für kolloides Platin $3{\cdot}0 . 10^{-4}$ cm/sec.

Burton [6]) bestimmte auch die Wanderungsgeschwindigkeit für eine Anzahl von Metallen in kolloider Lösung und erhielt Resultate von gleicher Grössenordnung.

Ein in Wasser suspendiertes Ölkügelchen kann als ein sphärischer Kondensator betrachtet werden, und angenommen, dass die Potential-

[1]) Physikal. Zeitschr. **8**, 561 (1907).
[2]) Physikal. Zeitschr. **10**, 308 (1909).
[3]) Compt. rend. **148**, 1315 (1909).
[4]) Pogg. Ann. **113**, 513 (1861).
[5]) Journ. Am. Chem. Soc. **36**, 1339 (1904).
[6]) Phil. Mag. (6) **9**, 425 (1906).

differenz an der Öl-Wassergrenzfläche konstant ist, wird seine Ladung daher seinem Radius proportional sein. Umgekehrt kann der Radius, der einer gegebenen Ladung entspricht, auf Grund der gleichen Annahme berechnet werden. Nun beträgt der wahrscheinliche Wert der Ladung auf einem Ion, erhalten durch Mittelziehen aus den Resultaten von Thomson, Wilson, Lorenz, Rutherford, Perrin und andern $4{\cdot}0 \,.\, 10^{-10}$. Der Durchmesser eines Ölkügelchens von dieser Ladung kann berechnet werden und ergibt sich zu $1{\cdot}9 \,.\, 10^{-8}$ cm. Dieser Durchmesser ist von der gleichen Grössenordnung wie für die einfachern Moleküle, z. B. gibt Perrin[1]) für den Durchmesser des Sauerstoffmoleküls $2{\cdot}6 \,.\, 10^{-8}$ und denjenigen des Heliummoleküls $1{\cdot}7 \,.\, 10^{-8}$ an. Aber dies setzt voraus, dass man Teilchen bis zu molekularen Dimensionen als Kondensatoren mit einer gleichförmig verteilten Ladung behandeln kann. Ferner ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Ölkügelchen von der gleichen Grössenordnung wie diejenige der Mehrzahl der einwertigen Ionen, daher scheint sich zu zeigen, dass das Stokessche Gesetz nicht nur für Teilchen von mikroskopischer und ultramikroskopischer Grösse gilt, sondern auch für Teilchen, die sich molekularen Dimensionen nähern. Aber es scheint, dass sich die von Ehrenhaft erhaltenen abnormen Resultate jetzt nur durch die Annahme erklären lassen, das Stokessche Gesetz habe für Teilchen unterhalb einer gewissen Grösse keine Geltung.

Die für das Potential an der Glas-Wassergrenzfläche erhaltenen Daten stimmen mit denjenigen überein, die Quincke[2]) und Tereschin[3]) durch elektrokapillare Messungen mit reinem Wasser erhielten.

Wert von E in Volt.

0·053	*Quincke*
0·055	
0·050	
0·046	*Tereschin*
0·064	Emulsion von besonders säurefreiem Öl
0·057	
0·044	Emulsion von flüssigem Paraffin
0·037	Emulsion von säurefreiem Öl

Diese variieren beträchtlich, da die Punkte auf dem steilen Teil der Kurve der Fig. 8 liegen.

Die ganzen Stoffe, besonders die reinen Öle, sind stark negativ geladen in einer Lösung, die nahezu neutral sein muss. Dies steht in

---

[1]) Compt. rend. **147**, 595 (1908).
[2]) Pogg. Ann. **113**, 513 (1861).
[3]) Wied. Ann. **32**, 333 (1887).

Übereinstimmung mit dem Coehnschen[1]) empirischen Gesetz, das aussagt, dass, wenn zwei Stoffe miteinander in Berührung stehen, derjenige mit der höchsten Dielektrizitätskonstante positiv und der andere negativ geladen sein wird.

Die Gegenwart von verhältnismässig grossen Mengen von organischen Verunreinigungen, wie Wollfett, im Öl beeinflussen augenscheinlich die Grössenordnung des Potentials nicht. So hat ein Kohlenwasserstoff-Zylinderöl mit einem Wollfettgehalt von 3 % ein Kontaktpotential von 0·050 Volt, und ein wasserlösliches Öl, das wahrscheinlich einen noch höhern prozentischen Gehalt an Fremdstoffen besitzt, zeigt ein Berührungspotential von 0·066 Volt. Die Gummigutt- und die Mastixharzemulsion sind ein ähnliches Beispiel unreiner Emulsionen.

Auch sollte, wenn die chemische Natur des emulgierten Stoffs von wesentlicher Bedeutung wäre, zu erwarten stehen, dass Anilin, da es basisch ist, positiv geladen sein sollte, während Chloroform negativ geladen sein würde, wie gewöhnlich, oder es würde wenigstens die negative Ladung beim Anilin geringer sein als beim Chloroform. Das Umgekehrte wurde gefunden, da Anilin eine grössere negative Ladung zeigte als Chloroform.

Drei von den in Tabelle 4 erwähnten Ölen, nämlich besonders säurefreies Öl, säurefreies Öl und Kahlbaumsches flüssiges Paraffin wurden als Beispiele reiner Öle angenommen und äusserst verdünnte Emulsionen dieser Öle in CO_2-freiem Wasser dargestellt. Die ausgesprochen verschiedenen Werte des Potentials an der Oberfläche des Glases und auch in geringerm Masse an der Oberfläche des Öls, selbst dort, wo verschiedene Emulsionsproben, die aus demselben Öl hergestellt worden waren (vgl. die Daten für das besonders säurefreie Öl in Tabelle 4) benutzt wurden, deuten darauf hin, dass sehr geringe Spuren gewisser Stoffe das Potential stark beeinflussen werden, da für kleine Säure- oder Alkalikonzentrationen in der Nachbarschaft des Neutralpunkts die Potentialkurve sehr steil ist (vgl. Fig. 7).

Perrin[2]) hat mittels elektrokapillarer Versuche den verhältnismässig enormen Einfluss der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen gezeigt. Er gibt an, dass sehr geringe Spuren von Säure oder Alkali ein Diaphragma entweder positiv oder negativ laden können, und dass das elektrische Potential irgend einer gegebenen Oberfläche in einer wässerigen Lösung durch den Zusatz einer einwertigen Säure immer erhöht, durch den Zusatz eines einwertigen Alkalis immer erniedrigt wird.

[1]) Ann. d. Phys. [4] 3, 217 (1898).

[2]) Journ. Chim. Phys. 2, 601 (1904).

In der Absicht, festzustellen, ob die Ladung auf den Kügelchen von aus dem Glas gelöstem Alkali herrührt und auch um, wenn möglich, einen Grund für die sehr verschiedenen Werte zu finden, die für das Potential an der Oberfläche des Glases gefunden worden sind, wurde die Wirkung verschiedener Konzentrationen von Säure und Alkali untersucht. Die Resultate finden sich in Tabelle 5, und die

Tabelle 5.

Wanderungsgeschwindigkeiten von Emulsionen von besonders säurefreiem Öl in Gegenwart von *HCl* und *NaOH* bei 25°.

Lösung	Geschwindigkeit d. Teilchen an der Oberfläche des Glases	Geschwindigkeit d. Teilchen in der Mitte	Geschwindigkeit d. Teilchen relativ gegen das Wasser	Geschwindigkeit d. Teilchen relativ gegen das Glas	Kontaktpot. in Volt an Öl-Wasser-grenzfläche	Kontaktpot. in Volt an Glas-Wasser-grenzfläche
$^1/_{10}$-norm. *HCl*	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0
$^1/_{40}$- „ „	+ 0·38	+ 0·53	+ 0·18	— 0·18	0·0022	0·0022
$^1/_{100}$- „ „	+ 0·51	+ 0·82	+ 0·71	— 0·20	0·0088	0·0025
$^1/_{200}$- „ „	+ 0·48	+ 2·07	+ 1·49	— 1·01	0·0185	0·0125
neutral	— 1·08	+ 6·25	+ 3·59	— 4·67	0·050	0·064
$^1/_{1000}$-norm. *NaOH*	+ 1·82	+ 8·00	+ 5·78	— 3·96	0·072	0·049
$^1/_{500}$- „ „	+ 1·47	+ 7·70	+ 5·44	— 3·97	0·068	0·049
$^1/_{100}$- „ „	+ 1·07	+ 4·77	+ 3·42	— 2·35	0·042	0·029
$^1/_{20}$- „ „	+ 0·50	+ 2·62	+ 1·75	— 1·25	0·022	0·0155

Bei der Berechnung des Kontaktpotentials wurde angenommen, dass sich die Dielektrizitätskonstante nicht ändere und gleich 81 war.

Kurve, die die Säure- und Alkalikonzentration und Wanderungsgeschwindigkeit der Ölkügelchen verbindet, ist in Fig. 7 angegeben. Die entsprechende Kurve für die Geschwindigkeit des Wassers relativ gegen das Glas an der Oberfläche des letztern ist in Fig. 8 wiedergegeben.

Leider involviert die Berechnung des Kontaktpotentials die Dielektrizitätskonstante des Mediums, und es sind augenblicklich keine Daten vorhanden, da diese Grösse für wässerige Lösungen von *HCl* von grösserer Konzentration als $^1/_{100}$-norm. nicht bestimmt worden zu sein scheint, und über die Dielektrizitätskonstante von Alkalilösungen von irgend erheblicher Konzentration überhaupt keine Angaben vorliegen.

Nach den von Smale[1]) angeführten Daten würde es scheinen, dass als ungefähre Annäherung die Zunahme der Dielektrizitätskonstante infolge der Zugabe von Elektrolyten der Leitfähigkeitszunahme proportional ist. Die Änderung des D mit der Konzentration wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$D_c = 81 + a k_c,$$

[1]) Wied. Ann. **60**, 635 (1897).

Fig. 7. Kontaktpotential an der Öl-Wassergrenzfläche (D. E. K. der Lösungen gleich 81 gesetzt).

Fig. 8. Kontaktpotential an der Glas-Wassergrenzfläche (D. E. K. der Lösungen gleich 81 gesetzt).

wo D_c die Dielektrizitätskonstante der Lösung von der Konzentration c und k_c die spezifische Leitfähigkeit der Lösung von der Konzentration c ist.

Die Konstante a ist für HCl 2730, für KCl 4600 und für $CuSO_4$ 6600. Für $NaOH$ gilt wahrscheinlich eine ähnliche Beziehung. Nach diesen Ergebnissen Smales würde es scheinen, dass das Kontaktpotential rascher abnehmen wird als die Wanderungsgeschwindigkeit, so dass die Neigung der tatsächlichen Kontaktpotentialkurven sowohl für Säure wie für Alkali steiler sein wird als diejenigen der angegebenen Kurven, welch letztere unter der Annahme gezeichnet worden sind, dass die Dielektrizitätskonstante 81 ist und durch Zusätze sowohl von Alkali als von Säure keine Änderung erfährt.

Die Änderung, die durch Elektrolyte im Kontaktpotential einer Anzahl von Stoffen hervorgebracht wird, ist von Perrin[1]) durch elektrokapillare Messungen bestimmt worden. Perrin gibt leider nur die relative Flüssigkeitsmenge, die unter verschiedenen Bedingungen durch ein gegebenes Diaphragma strömt, an, so dass sich die Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten des Wassers relativ gegen die Oberfläche des Diaphragmas nicht zwecks Vergleichung mit den entsprechenden, in den vorliegenden Versuchen erhaltenen Werten berechnen lassen.

Perrin fand in allen Fällen, dass die Zugabe von KOH die negative Ladung auf dem Diaphragma niemals verminderte und sie gewöhnlich erhöhte. Bei Diaphragmen von Al_2O_3 und Naphtalin fand sich der isoelektrische Punkt in neutraler oder praktisch neutraler Lösung, während Säure das Diaphragma positiv und Alkali negativ lud. Dies könnte von der Tatsache herrühren, dass sich Al_2O_3 ähnlich verhält wie kolloides $Fe(OH)_3$. welches in saurer oder alkalischer Lösung beständiger ist als in neutraler, in der es grosse Neigung zum Gelatinieren hat. Gewöhnliches kolloides Ferrihydroxyd enthält positiv geladene Teilchen, während die Lösung freie Säure enthält[2]), und wenn die freie Säure fortdialysiert wird, wandern die Teilchen in manchen Fällen zur Anode.

Es scheint indessen nicht, dass sich Naphtalin ähnlich verhalten kann, indem es sich sowohl mit Säure wie mit Alkali verbände und Verbindungen bildete, die dissociieren und dabei in saurer Lösung positiv geladene Komplexe und in alkalischer negativ geladene Komplexe liefern, in ähnlicher Weise wie Eiweiss oder Globulin.

In allen andern Fällen indessen fand Perrin, dass der isoelektrische Punkt in mässig konzentrierter, saurer Lösung liegt, was in Übereinstimmung mit den an Öl- und Glasoberflächen erhaltenen Resultaten steht.

---

[1]) Journ. Chim. Phys. 2, 601 (1904).

[2]) Goodwin, Technology Quarterly 9, Nr. 4, Dez. 1896.

Ferner ist Schwefel das einzige Diaphragma ausser Al_2O_3 und Naphtalin, bei dem verschiedene Konzentrationen von KOH benutzt wurden, wobei die Maximalkonzentration über $^1/_{500}$-norm. war. Wo die Konzentration nicht über $^1/_{500}$-norm. war, wird das Kontaktpotential wahrscheinlich nur gerade seinen Höchstwert erreicht und nicht wieder zu fallen begonnen haben. Beim Schwefel wurden keine Bestimmungen zwischen $^1/_{500}$- und $^1/_{50}$-norm. KOH vorgenommen; letzteres ist die höchste angewendete Konzentration. Es liegen daher keinerlei Anzeichen dafür vor, dass nicht ein Maximumpunkt auf der Kontaktpotentialkurve zwischen $^1/_{500}$- und $^1/_{50}$-norm. KOH liegt, und dass nicht eine höhere Alkalikonzentration die Potentialdifferenz an der Oberfläche des Schwefels wie im Falle einer Emulsion oder Glasoberfläche vermindern würde. Wie schon erwähnt, ist Burton der einzige Experimentator, der den Einfluss von Elektrolyten auf die Wanderungsgeschwindigkeit von in Wasser suspendierten Teilchen ohne Zugabe von Gelatine oder Harnstoff quantitativ bestimmt hat. Burton verwendete nur $Al_2(SO_4)_3$ (das die Ladung umkehrt), und seine Resultate haben keinerlei Bezug auf die nach der vorliegenden Methode erhaltenen.

Fig. 9. Änderung des Kontaktpotentials an der Glas-Wassergrenzfläche (*Haber* und *Klemensiewicz*).

Die Änderung der Potentialdifferenz zwischen Glas und Lösungen von KOH und HCl von verschiedenen Konzentrationen ist von Haber und Klemensiewicz[1]) bestimmt worden. Diese Beobachter erhielten Ergebnisse, welche von den hier vorliegenden durchaus abweichen, sowohl hinsichtlich der Gestalt der Kurve, als auch hinsichtlich der Grösse der hervorgebrachten Potentialdifferenzänderungen (siehe Fig. 9). Die Änderung des Potentials zwischen $^1/_{10}$-norm. KOH und $^1/_{10}$-norm. HCl bewegte sich zwischen 0·642 und 0·565 und stimmt nach Grösse

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 411 (1909).

und Beziehung zur Konzentration mit der Nernstschen Formel für die Potentialdifferenz an der Oberfläche einer reversiblen Elektrode überein.

Es ist schon von Freundlich[1]) darauf hingewiesen worden, dass bei Metallen zwei verschiedene Potentiale erhalten werden können, das eine, das Ionenpotential, dass dem Nernstschen Gesetz gehorcht und gänzlich von der Konzentration der Metallionen in der Lösung abhängt, und das andere, das elektrokapillare Kontaktpotential. Das Ionenpotential der Edelmetalle in gewöhnlichem Wasser besitzt die Grössenordnung von 0·6 Volt, während das elektrokapillare Kontaktpotential für kolloide Metallteilchen unterhalb 0·060 Volt liegt.

Für reines Wasser ist schon hervorgehoben worden, dass die nach der vorliegenden Methode erhaltenen Potentiale sehr gut mit denjenigen übereinstimmen, die sich aus elektrokapillaren Messungen ergeben. Die Erklärung des Unterschieds liegt aller Wahrscheinlichkeit nach darin, dass Haber und Klemensiewicz das Ionenpotential, das von Änderungen der Konzentration der *H*- und *OH*-Ionen herrührte, massen.

Die Potentialdifferenz wurde zwischen einer Kalomelelektrode und einem Draht gemessen, der in Wasser in der Glaskugel tauchte, deren Kontaktpotential mit der umgebenden Lösung zu messen war. Der Strom durch das Glas muss, wie es scheint, durch elektrolytische Leitung geführt werden, und daher ist der Apparat im wesentlichen eine Konzentrationskette und misst nicht das Kontaktpotential in der elektrokapillaren Bedeutung des Ausdrucks.

Aus den obigen Betrachtungen würde sich ergeben, dass im Falle einer Substanz, die nicht mit Säure oder Alkali unter Bildung von Ionenkomplexen reagiert, wie solche beim Eiweiss usw. auftreten, die maximale Ladung sich entweder im Neutralpunkt oder in sehr schwach alkalischer Lösung vorfindet.

Im Falle von sehr reinem Kohlenwasserstofföl und reinem Wasser würde es den Anschein haben, dass die Ladung von einem Überschuss von *OH*-Ionen an der Oberfläche der Ölkügelchen herrührt.

Coehn und Perrin haben beide auf die enge Beziehung hingewiesen, die zwischen dem Kontaktpotential, der Dielektrizitätskonstante und dem Ionisierungsvermögen besteht, und das Vorzeichen und die Grösse des Berührungspotentials von Stoffen, die in reinen Medien suspendiert sind, müssen hauptsächlich von diesen Faktoren abhängen.

Wenn Elektrolyte zugefügt werden, wird wahrscheinlich in weitem Masse elektrische Adsorption eintreten. Lewis[2]), der eine Öl-Wasser-

[1]) Kapillarchemie, S. 240—244.

[2]) Proc. Phys. Soc. **21**, 446 (1909).

oberfläche beobachtete, erhielt Anzeichen einer schwach selektiven Adsorption, wobei das Kation das Anion überwog, was wahrscheinlich von elektrischen Wirkungen herrührte. Indessen wird die Erörterung der Wirkung von Elektrolyten aufgeschoben werden, bis weitere Daten erhalten worden sind.

Zusammenfassung.

Die hauptsächlichsten der erhaltenen Resultate können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Das Kontaktpotential an der Öl-Wasser- und Glas-Wassergrenzfläche erreicht ein Maximum in neutralem oder schwach alkalischem Wasser.

2. Der Zusatz von Salzsäure vermindert das Kontaktpotential sehr rasch für kleine Konzentrationen und nur langsam für verhältnismässig hohe Konzentrationen.

3. Der Zusatz von Natronlage erhöht zuerst das Kontaktpotential an der Öl-Wassergrenzfläche, wenn er aber die Konzentration $^1/_{1000}$ Normalität überschreitet, wird das Berührungspotential vermindert, zuerst rasch und nachher langsam.

4. Das Kontaktpotential an der Öl-Wassergrenzfläche ist für Öle verschiedener Art, ob sehr rein oder grosse Mengen von Verunreinigungen enthaltend, von der gleichen Grössenordnung.

5. Das Kontaktpotential an der Öl-Wassergrenzfläche ist von der gleichen Grössenordnung wie dasjenige an der Glas-Wassergrenzfläche und an der Grenzfläche zwischen den suspendierten Teilchen von kolloiden Metallen, Lycopodium, Quarz und andern Stoffen.

6. Das Kontaktpotential in neutraler Lösung scheint sich fast völlig von den Dielektrizitätskonstanten des suspendierten Teilchens und des Mediums, in welchem letzteres suspendiert ist, abhängig zu erweisen.

7. Die Verminderung des Kontaktpotentials durch Zusatz von Salzsäure oder Natriumhydroxyd rührt von einer ihrer Natur nach wahrscheinlich elektrischen Adsorption her.

8. Betrachtet man ein Atom als einen Kondensator mit gleichförmig verteilter Ladung, so würde sich aus den erhaltenen Ergebnissen über die Bewegung eines Ölkügelchens ergeben, dass das Stokessche Gesetz für Teilchen gilt, deren Grösse sich molekularen Dimensionen nähert.

Ich ergreife diese Gelegenheit, Prof. Donnan für seine Unterstützung und die vielfache Anregung im Verlaufe dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Muspratt Laboratory of Physical and Electrochemistry, April 1911.

Sterischer Einfluss, statisch und dynamisch.

Teil I.

Gleichgewichte bei der Bildung von Aniliden.

Von

Oliver C. M. Davis[1]).

(Eingegangen am 23. 7. 11.)

In den letzten 20 Jahren ist den Beziehungen, die zwischen der Stereokonfiguration der organischen Verbindungen und der chemischen Reaktionsfähigkeit der letztern bestehen, viel Beachtung geschenkt worden. Leider beziehen sich die vorhandenen Daten hauptsächlich entweder auf die erzielten Ausbeuten, wenn Reaktionen unter besondern willkürlichen Bedingungen ausgeführt wurden, oder fast ohne Ausnahme auf die Reaktionsgeschwindigkeiten, ohne gleichzeitiges Studium der möglichen, in Frage kommenden Gleichgewichtsänderungen.

Es wird daher allgemein angenommen, dass die Stereokonfiguration eine chemische Reaktion auf die eine oder andere der folgenden Arten beeinflussen kann: 1. durch Hervorbringung von Unterschieden in der Reaktionsgeschwindigkeit, 2. durch Verhinderung der Reaktion, 3. durch Veränderung des Endprodukts der Reaktion.

Der zweite Fall kann manchmal ein Sonderfall des ersten sein, nämlich nur eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, wie dies Küster[2]) betont hat, obgleich sich später ergeben wird, dass dies nicht immer so ist. Der dritte Fall kann ebenfalls manchmal von einer Verlangsamung der Hauptreaktion herrühren, in Fällen, in denen Seitenreaktionen möglich sind, da die schnellste Reaktion das vorherrschende Produkt liefert.

Indessen scheint man den Umstand aus dem Auge verloren zu haben, dass bei allen diesen Fragen ein weiterer, gleich wichtiger Faktor mitspricht, nämlich der mögliche Einfluss der Konfiguration auf die chemische Affinität oder treibende Kraft der Reaktion. Es liegt reichlicher Grund zur Annahme vor, dass die chemische Affinität stark in Mitleidenschaft gezogen werden kann, wie dies aus den Werten der

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Lehrbuch 1907.

Dissociationskonstanten zu ersehen ist, die sich mittels der Leitfähigkeitsmessungen für Säuren und Basen ergeben. In der Tat scheint bei vielen Untersuchungen auf diesem Gebiet eine dunkle Idee unterlegen zu haben, dass sich die vorhandenen Daten in Wirklichkeit auf diesen Einfluss beziehen.

So wird in der häufig anzutreffenden Behauptung, dass eine bestimmte Reaktion nicht „leicht" eintritt, dieses Wort in sehr unbestimmtem Sinne gebraucht. Es kann nur bedeuten, dass unter einer zufälligen Gruppe von Bedingungen die Ausbeute gering war, und es wurden keine Anstrengungen gemacht, festzustellen, ob dies nur darauf beruhte, dass die Reaktion sehr langsam verlief, oder das Gleichgewicht sehr zugunsten der Seite des reagierenden Stoffs lag.

Sehr häufig ist der Ausdruck „leicht" gebraucht worden, wo das Wort „rasch" beabsichtigt war. Indessen darf nicht vergessen werden; dass derzeit ausschliesslich aus der Geschwindigkeit einer Reaktion kein Schluss hinsichtlich der chemischen Affinität gezogen werden darf.

Daher schien die Untersuchung des sterischen Einflusses auf die chemische Affinität wie auch auf die Geschwindigkeit einer geeigneten Reihe von Reaktionen ein dringendes Bedürfnis.

Die erste experimentelle Bedingung ist, dass ein wohl definiertes Gleichgewicht erreicht werde, denn van 't Hoff hat gezeigt, dass die Messung der chemischen Affinität von der Bestimmung des Gleichgewichtspunkts (oder von der Messung der E. K.) abhängt. Die obigen Betrachtungen gelten mit gleicher Kraft für Reaktionen, die anscheinend quantitativ sind, aber in solchen Fällen ist der Gleichgewichtspunkt der Messung unzugänglich. In einer frühern Mitteilung[1]) ist die Zersetzung verschiedener Anilide durch Natriumhydroxyd quantitativ untersucht worden, da aber die Reaktion in jedem Falle praktisch vollständig war, bestand der einzige Effekt in einem Unterschied der Grösse der Geschwindigkeitskonstanten. So wurde die Reaktion:

$$RNHAc + NaOH \rightarrow RNH_2 + AcONa$$

in vielen Fällen bis zu 100% verfolgt, und der Gleichgewichtspunkt muss sehr nahe dem Punkte vollkommener Hydrolyse liegen.

In der vorliegenden Abhandlung ist ein Versuch gemacht worden, die experimentellen Bedingungen zu ändern, um das Studium der chemischen Affinität und einen Vergleich derselben mit den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermöglichen. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl von Vorversuchen mit Gemischen der reinen Amine mit

[1]) Trans. Chem. Soc. 95, 1397 (1909).

der reinen Säure ausgeführt, und hierauf folgte die quantitative Untersuchung derselben Reaktionen in wässeriger Pyridinlösung.

Die Ergebnisse, die auffallende Wirkungen des sterischen Einflusses auf die Gleichgewichte enthüllen, werden daher in dieser Reihenfolge beschrieben werden.

Hydrolyse von Aniliden mit Wasser bei 100°.

In den ersten Versuchen wurde $^1/_{400}$ Mol Anilid mit 75 ccm destilliertem Wasser verschieden lang gekocht und die in Freiheit gesetzte Säuremenge mit $^1/_{10}$-norm. Alkali bestimmt. Es wurde ein kleiner Jenaer Rundkolben, in dessen Hals ein ebenfalls aus Jenaer Glas bestehender Rückflusskühler eingeschliffen war, benutzt. Es zeigte sich, dass beim Kochen von 75 ccm destilliertem Wasser in diesem Kölbchen während verschieden langer Zeiten die pro Stunde aus dem Glase gelöste Menge Alkali 0·016 ccm $^1/_{10}$-norm. Alkali äquivalent war. Diese Korrektion ist in der folgenden Tabelle angebracht worden. Das Reaktionsgemisch blieb in jedem Falle homogen.

Tabelle 1.

Anilid (1 Mol) gekocht mit einem grossen Überschuss von Wasser (1670 Mole).

Verbindung	Zeit	% Zersetzung
Formanilid	8 Stunden	51·52
"	20 "	85·28
"	42 "	93·48
Form-*o*-toluid	24 "	76·52
"	48 "	93·44
Form-*o*-chloranilid	24 "	99·12
Form-*p*-chloranilid	24 "	95·52

Ähnliche Versuche sollten mit Aniliden, die sich von der Essigsäure ableiten, angestellt werden, aber alle Säure, die in Freiheit gesetzt worden sein mochte, scheint von dem aus dem Kolben stammenden Alkali neutralisiert worden zu sein, da das Reaktionsprodukt immer alkalisch gegen Phenolphtaleïn war. Die obigen Versuche leiden an mehrern Mängeln, insofern als etwas von der in Freiheit gesetzten Base sich in den Kühler verflüchtigen muss und so aus der Wirkungssphäre entfernt wird, Überdies kann das gelöste Glas die Reaktion beeinflussen. Das Wichtigste aber ist, dass in Gegenwart dieses grossen Überschusses von Wasser die Zersetzung zu annähernd vollständig ist, um ein genaues Studium der Lage des Gleichgewichts zu gestatten. Die Methode wurde deshalb dahin abgeändert, dass ein Gemisch von Anilid und Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurde. Die Röhren waren aus Jenaer Glas oder Borosilikatglas 59^{III} und ungefähr $^3/_8$ Zoll im Durchmesser.

Augenscheinlich wurden keine merklichen Mengen Glas gelöst, da blinde Versuche mit Wasser gegen Phenolphtaleïn neutrale Lösungen geben. Vor dem Füllen wurden die Röhren gründlich ausgedämpft und getrocknet, und nach dem Zuschmelzen wurden sie in ein Tuch gehüllt und in einem Wasserbad von besonderer Anordnung[1]) vollständig untergetaucht. Dieses enthielt destilliertes Wasser, und die durchschnittliche Schwankung der Temperatur infolge von Barometeränderungen betrug ungefähr 0·5° und überstieg nie 1·25°. Am Schluss der gegebenen Zeit wurde die Röhre geöffnet und zur Titration direkt in einen mit Stopfen versehenen Kolben eingewogen. In den folgenden Versuchen wurde $^1/_{100}$ Mol Anilid mit 2 ccm Wasser erhitzt, und die Resultate zeigen deutlich den Einfluss der Menge des Wassers auf die Lage des Gleichgewichts. Es sei darauf hingewiesen, dass die Gemische heterogen sind.

Tabelle 2.

Anilide (1 Mol) mit kleinem Überschuss (11·1 Mol) Wasser bei 100°.

Vebindung	Zeit	% Zersetzung
Acetanilid	4 Tage	0·15
Acet-*m*-toluid	28 „	0·27
Formanilid	28 „	17·00
Form-*o*-toluid	28 „	22·60

Versuche mit flüssigen Gemischen von Amin und Säure.

Der nächste Schritt war natürlich, sich dem Gleichgewicht von der andern Seite zu nähern. Zu diesem Zweck wurde die eben skizzierte Methode der zugeschmolzenen Röhren verwendet. 38 Versuche wurden ausgeführt mit Gemischen von Essigsäure und Anilin und den Toluidinen (ausgenommen das *p*-Toluidin, das ein hochschmelzendes Derivat gibt); so konnte die Geschwindigkeit über das ganze Bereich der Reaktion verfolgt werden. Die nach den gewöhnlichen mono- und bimolekularen Formeln berechnete Reaktionsgeschwindigkeit fiel rasch ab, und daher wurden die Geschwindigkeiten nach der empirischen Formel:

$$K = \frac{100}{t(E-x)} \log \frac{a}{a-x}$$

berechnet, wo t die Zeit in Stunden, x den prozentischen Betrag der gebundenen Säure, a die ursprüngliche Menge der Säure (als 100%

[1]) Das Bad bestand aus einem 7 Zoll weiten und $4^1/_2$ Zoll hohen Kupfergefäss, das mit einem wasserdichten Schraubendeckel von $3^1/_2$ Zoll Durchmesser versehen war. Als Kühler wurde ein $4^3/_4$ Fuss langes und $^7/_8$ Zoll weites Messingrohr verwendet. Auch ein Thermometer wurde mit in die Flüssigkeit tauchender Kugel in das Bad gesetzt. Dieses Bad kann viele Tage lang ohne Beaufsichtigung auf einer praktisch konstanten Temperatur erhalten werden.

angenommen), E den prozentischen Betrag der Säure, die reagiert hat, wenn das Gleichgewicht augenscheinlich erreicht ist, bedeutet. Es wurden gewöhnliche Logarithmen verwendet.

Die Gleichung gilt innerhalb der experimentellen Fehlergrenze fast bis zur Erreichung des Gleichgewichts. Die Reaktion schien innerhalb eines Monats einen vollständigen Stillstand zu erreichen (in ungefähr 18 Tagen beim Anilin), und dieser Punkt wurde in der obigen Berechnung als die Lage des Gleichgewichts angesehen. Die Resultate, die erhalten wurden, als reine Säure und reines Amin im Verhältnis von 1 Mol Säure zu 1·2 Mol Base zusammen erhitzt wurden, sind die folgenden.

Tabelle 3.

Reine Essigsäure (1 Mol) mit Amin (1·2 Mol) bei 100° erhitzt.

Amin	Zeit	Schliesslich gebundene Säure %	K (mittel)
Anilin	1 Std. — 43 Tage	90·7	89
o-Toluidin	1 „ — 72 „	81·6	28
m-Toluidin	1 „ — 58 „	91·0	75

Demnach hat es den Anschein, als ob in diesen Versuchen ein Gleichgewicht erreicht worden wäre, aber diese Schlussfolgerung muss im Hinblick auf die obigen frühern Versuche, in denen die Verbindungen durch einen grossen Überschuss von Wasser so wenig hydrolysiert wurden, mit grosser Vorsicht aufgenommen werden. Ausserdem ist nicht zu vergessen, dass diese Systeme (mit Ausnahme derjenigen von Tabelle 1) nicht homogen bleiben, wenn die Reaktion fortschreitet. Der grosse Abfall der Konstante der richtigen bimolekularen Formel mag sehr wohl durch die Bildung dieser heterogenen Emulsionen verursacht werden. Aus diesem Grunde können die mit den Flüssigkeitsgemischen von beiden Seiten der Gleichung aus erreichten Ergebnisse nur als halbqualitative betrachtet werden. Es wird indessen später gezeigt werden, dass diese Daten auf die gleichen Regelmässigkeiten hindeuten wie die genauen, in homogenen Lösungen erhaltenen Resultate.

In den Versuchen mit Ameisensäure zeigte sich, dass die Reaktionen unvergleichlich schneller verliefen. Die erste Messung wurde in jedem Falle nach Ablauf von zwei Tagen ausgeführt, und obgleich die Bestimmungen bis nach Verlauf von 6 Wochen von Zeit zu Zeit wiederholt wurden, liess sich in keinem Falle eine weitere Veränderung beobachten. In diesen Versuchen wurden zwei Äquivalente Amin auf ein Äquivalent wasserfreie Ameisensäure verwendet. Zum Vergleiche mit

später zu erörternden Daten sei es erlaubt, auf die Emulsion den Ausdruck für ein homogenes Gleichgewicht:

$$K = \frac{C_{\text{Wasser}} \cdot C_{\text{Anilid}}}{C_{\text{Amin}} \cdot C_{\text{Säure}}}$$

anzuwenden, wo C die in Molprozenten des Gesamtgemisches ausgedrückte Konzentration bedeutet.

Tabelle 4.

Reine Ameisensäure (1 Mol) mit Amin (2 Mole) bei 100° erhitzt.

Amin	Zeit	Schliesslich gebundene Säure %	K
Anilin	2 — 49 Tage	98·6	68
o-Toluidin	2 — 35 „	97·6	39
m-Toluidin	2 — 45 „	98·88	85
p-Toluidin	2 — 43 „	99·0	97

Die in der vorstehenden Tabelle für die Gleichgewichte gefundene Lage ist offenbar ziemlich zuverlässig, obgleich sie sich sehr nahe nach der Seite der quantitativen Bildung des Anilids befindet. Die Menge der verbundenen Säure steht in ungefährer Übereinstimmung mit der nach Tabelle 1 und 2 erwarteten, wo verschiedene Verhältnisse der Bestandteile angewendet wurden.

Die quantitative Untersuchung der Anilidgleichgewichte in Lösung.

Die oben beschriebenen Vorversuche erweisen die Existenz eines zugänglichen Gleichgewichtspunkts und auch eine Abhängigkeit seiner Lage von der Orientierung des verwendeten Amins. Es war daher klar, dass die Abhängigkeit der chemischen Affinität der Reaktion von der Konfiguration der reagierenden Stoffe quantitativ untersucht werden konnte, wenn sich nur die folgenden Bedingungen erfüllen liessen:

1. Die Reaktionsgemische müssen während der ganzen Versuchsdauer homogene Lösungen sein.

2. Die reagierenden Stoffe und Reaktionsprodukte müssen alle während dieser Zeit in der Wirkungssphäre bleiben.

3. Es muss möglich sein, Gleichgewichtspunkte von beiden Seiten aus zu erreichen, d. h. durch Synthese und durch Zersetzung.

Es ist eine Methode angewendet worden, die allen diesen Anforderungen gerecht wird, und die darin besteht, dass man die Synthesen und Zersetzungen in einem aus Pyridin und Wasser bestehenden Lösungsmittel vor sich gehen lässt. Pyridin ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für diesen Zweck, da es mit Wasser in allen Verhältnissen

löslich ist und zur Entstehung von Acylderivaten keine Veranlassung geben kann. Das benutzte Präparat war sorgfältig fraktioniert und erwies sich bei der Prüfung als frei von Anilin und seinen Homologen. In der Mehrheit der unter diesen Bedingungen ausgeführten Versuche wurden die Formylderivate des Anilins und seiner Verwandten angewendet, da diese viel leichter gebildet und zersetzt werden als von den höhern Säuren abgeleitete Verbindungen. Dies ist ein sehr grosser Vorteil, denn es ist nicht wünschenswert, Anilide äusserst lange fortgesetztem Erhitzen auszusetzen, da es möglich ist, dass sekundäre Reaktionen eintreten, wodurch die Hauptreaktion beeinflusst werden könnte[1]).

Beschreibung der Versuchsmethode.

Zur Synthese wurde ein bestimmtes Gewicht der reinen wasserfreien Säure direkt in einen kleinen Messkolben eingewogen und mit einem Gemisch von zwei Volumina Pyridin und einem Volumen Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung wurde dann eine gewogene Menge Base zugefügt, aufgelöst im gleichen Lösungsmittel, mit dem auch bis zu dem gewünschten Volumen bei 20° aufgefüllt wurde.

Für die Zersetzungen wurden Lösungen hergestellt, die genau die schliesslichen Produkte der Synthese repräsentierten, unter der Annahme, dass die Bildung bis zu 100% verlief, und bei Berücksichtigung des während der Kondensation austretenden Wassers.

Nach Feststellung des spezifischen Gewichts der Lösungen wurden sie in eine Reihe von Röhren gebracht, ähnlich den bereits beschriebenen, und auf 100° erhitzt (wenn nicht anders bemerkt). Nach Verstreichen der angegebenen Zeit wurden die Röhren rasch abgekühlt, der Inhalt gewogen und mit $^1/_{10}$-norm. Alkali titriert. In beiden Gemischen fand, wenn nicht anders bemerkt, vollkommene Lösung bei 100° statt. In zwei Fällen war die Beschaffung von Chemikalien von der für diese Arbeit erforderlichen Reinheit mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, nämlich bei *m*-Formtoluid, einer Flüssigkeit, die bei vermindertem Druck destilliert werden muss, und *p*-Formtoluid, einem niedrig schmelzenden festen Stoff, der leicht mit freier Base vermischt ist. In dem ersten Fall kochte die Flüssigkeit bei konstantem Druck innerhalb eines Grads, war aber offenbar nicht vollkommen rein. Im andern Fall war wahrscheinlich eine geringe Menge freier Base anwesend, und in einer Reihe, wo die aktive Masse der Säure vergrössert ist, wird ein Fehler

[1]) Ähnliche Versuche über die Synthese und Zersetzung aliphatischer und aromatischer Ester befinden sich in Ausführung.

verursacht. Da in beiden Fällen bei der Synthese konstante Resultate erhalten wurden, sind diese bei der Berechnung der Gleichgewichtspunkte als richtig angenommen worden.

Eine der benutzten Verbindungen, nämlich Form-*m*-bromanilid, scheint früher noch nicht beschrieben worden zu sein. Es wurde aus der freien Base und Ameisensäure dargestellt und gab bei der Untersuchung die folgenden Daten:

Form-*m*-bromanilid, Schmelzpunkt 62 bis 63° aus Äther. Zur vollständigen Hydrolyse erforderten 0·50 g 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$, d. i. die theoretische Menge für C_7H_6ONBr.

Die Versuchsergebnisse für Acetylderivate.

Es wurde oben mitgeteilt, dass die Synthese von Acetanilid und *o*- und *m*-Acettoluid bis zu einem bestimmten Betrag verlief, aber allmählich stillstand, obgleich analoge Versuche über die Zersetzung dieser Stoffe sehr geringe Zersetzung zeigten. Offenbar wurde bei den Acetylderivaten, im Gegensatz zu den Abkömmlingen der Ameisensäure, nur ein falsches Gleichgewicht erreicht, indem die Reaktion in ihren spätern Stadien für praktische Messungen zu langsam wurde.

Das gleiche unbefriedigende Verhalten wiederholt sich, wie die folgenden Daten zeigen, in wässerigen Pyridinlösungen. Tabelle 5 gibt den Umfang der Synthese und Zersetzung an, der zu beobachten war, wenn 2-norm. Essigsäure mit 2·2-norm. Amin, bzw. 2-norm. Anilid mit 0·2-norm. Amin verschiedene Zeiten lang zusammen erhitzt wurden. Ausgenommen in dem einzigen angedeuteten Falle war der Betrag der Zersetzung zu gering, um sich bestimmen zu lassen, obgleich natürlich die Summe der dritten und der vierten Kolonne, die sich auf verschiedene Versuche beziehen, gleich 100% sein muss, wenn das Gleichgewicht erreicht worden ist.

Tabelle 5.

Acetylderivate in wässeriger Pyridinlösung.

Amin	Zeit	% gebildet	% zersetzt
Anilin	11 Tage	38·03	0
Anilin	37 „	53·24	0
Anilin	77 „	59·21	0·84
o-Toluidin	13 „	22·77	0
o-Toluidin	69 „	32·47	0
m-Toluidin	8 „	39·65	0
m-Toluidin	19 „	52·75	0
m-Toluidin	32 „	58·06	0

Die Gleichgewichtsdaten für die Formylderivate.

Im Hinblick auf die eben beschriebenen Resultate für Essigsäure muss sofort betont werden, dass bei den Derivaten der Ameisensäure kein Zweifel darüber obwalten kann, dass wirkliche Gleichgewichte erreicht worden sind. Die folgenden statistischen Mitteilungen mögen dazu dienen, dies klar zu machen und die Genauigkeit der Resultate zu illustrieren. 85 Synthesen und fast die gleiche Anzahl entsprechender Zersetzungen wurden vorgenommen, wobei der Reaktion von zwei bis zu zwölf Tagen Zeit gelassen wurde. Nur in vier Fällen war die Reaktion nicht innerhalb drei Tagen zum Stillstand gelangt; gewöhnlich hatte sie innerhalb zweier Tage aufgehört, und in keinem Falle wurde eine Veränderung nach vier Tagen beobachtet.

So sind in den meisten Fällen die angegebenen Schlussresultate das Mittel von sechs unabhängigen Bestimmungen des Gleichgewichtspunkts. Die entscheidende Probe für die wirkliche Erreichung des Gleichgewichts besteht darin, dass das gleiche Resultat beim Ausgang von beiden Seiten der Gleichung aus erreicht wird. Mit andern Worten: Synthese und Zersetzung sollten in jedem Versuchspaar zu 100 % zusammenzuaddieren sein. Die beobachtete Abweichung von 100 % betrug weniger als 0·10 % in zehn Fällen, zwischen 0·1 und 0·25 % in 14 Fällen, zwischen 0·25 und 0·6 % in 19 Fällen und, abgesehen von einem Versuch mit *p*-Toluidin (siehe oben) 2·8 %, über 1 % in nur drei Versuchen (1·34, 1·18, 1·42).

So scheint es sicher, dass in jedem Falle wirkliche Gleichgewichte erreicht worden sind, und, abgesehen von möglichen systematischen Fehlern, liegen die endgültigen mittlern Resultate gut innerhalb eines Prozents.

Es wurden vier Versuchsreihen mit verschiedenen Konzentrationen ausgeführt, und die Resultate sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. In Tabelle 6 war in der synthetischen Reaktion die ursprüngliche Lösung 2·0-norm. in bezug auf die Ameisensäure und 2·2-norm. in bezug auf das Amin, und für die entgegengesetzte Reaktion wurde das äquivalente Gemisch (2·0-norm. Anilid und 0·2-norm. Amin) benutzt. Die Konzentrationen in Tabellen 7, 8 und 9 waren resp. 1·0-norm. Säure und 1·0-norm. Amin, 2·0-norm. Säure und 1·0-norm. Amin, 1·0-norm. Säure und 2·0-norm. Amin.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Resultate sind die tatsächlich erhaltenen, so korrigiert, dass sie zusammen 100 % ausmachen. Wo die erforderliche gesamte Korrektion 0·30 % übersteigt, sind die in Wirklichkeit erhaltenen Zahlen in Klammern eingeschlossen.

Tabelle 6.

Gleichgewichte mit 2·0-norm. Ameisensäure und 2·2-norm. Amin oder 2·0-norm. Anilid und 0·2-norm. Amin bei 100°.

Amin	% gebildet	% zersetzt	K_W
Anilin	75·7	24·3	4·54
o-Toluidin	63·1	36·9	1·82
m-Toluidin	76·6	23·4 (22·78)	4·90
p-Toluidin	80·9	19·1 (18·72)	7·30
o-Anisidin	63·0 (63·04)	37·0 (36·54)	1·81
p-Anisidin	86·4	13·6	13·50
o-Chloranilin	21·5	78·5	0·155
m-Chloranilin	56·8	43·2	1·23
p-Chloranilin	66·3	33·7	2·25
o-Bromanilin	22·5	77·5	0·166
m-Bromanilin	56·8	43·2	1·23
p-Bromanilin	64·3	35·7	1·97
(Nur Synthesen ausgeführt mit *o*- und *m*-Isomeren).			
o-Nitranilin	0·64	99·4	0·0029
m-Nitranilin	40·2	59·8	0·482
p-Nitranilin[1]	11·2	88·8	0·063
α-Naphtylamin	54·2 (54·14)	45·8 (45·54)	1·06
β-Naphtylamin	71·0	29·0	3·15

Tabelle 7.

Gleichgewichte mit 1·0-norm. Ameisensäure und 1·0-norm. Amin oder 1·0-norm. Anilid bei 100°.

Amin	% gebildet	% zersetzt	K_W
Anilin	59·2	40·8	3·55
o-Toluidin	45·7	54·3	1·55
m-Toluidin	61·7 (61·75)	38·3 (37·85)	4·22
p-Toluidin	67·5 (67·35)	32·5 (31·91)	6·41
o-Anisidin	44·8	55·2	1·44
p-Anisidin	74·5	25·5	11·5
o-Chloranilin	10·3 (10·27)	89·7 (89·31)	0·125
m-Chloranilin	38·4 (38·38)	61·6 (62·02)	1·03
p-Chloranilin	48·1	51·9	1·79
α-Naphtylamin	34·8 (35·21)	65·2 (65·23)	0·82
β-Naphtylamin	53·2	46·8	2·43

[1]) Für diese Zersetzung wurde ein bestimmtes Gewicht des ziemlich unlöslichen Form-*p*-nitranilids in einem tarierten Kolben mit Lösungsmittel zum richtigen Gewicht gebracht. Beim Gleichgewichtspunkt war die Lösung vollständig.

Tabelle 8.

Gleichgewichte mit 2·0-norm. Ameisensäure und 1·0-norm. Amin oder 1·0-norm. Säure und 1·0-norm. Anilid bei 100°.

Amin	% gebildet	% zersetzt	K_W
Anilin	84·8 (84·85)	15·2 (15·55)	4·89
o-Toluidin	69·9	30·1	1·79
m-Toluidin	85·5 (85·55)	14·5 (13·62)	5·15
p-Toluidin	87·0 (87·21)	13·0 (10·24)	5·95

Tabelle 9.

Gleichgewichte mit 1·0-norm. Ameisensäure und 2·0-norm. Amin oder 1·0-norm. Anilid und 1·0-norm. Amin bei 100°.

Amin	% gebildet	% zersetzt	K_W
Anilin	80·0	20·0	3·33
o-Toluidin	67·4 (67·44)	32·6 (32·93)	1·56
m-Toluidin	82·6	17·4	4·05
p-Toluidin	86·7 (86·69)	13·3 (12·69)	5·75

Das Auffallende an den Daten dieser Tabellen ist, dass die Stereokonfiguration einen ausgesprochenen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts ausübt, und daher ist der wesentlichste Punkt dieser Mitteilung festgestellt. So muss bei Erörterung des sterischen Einflusses die Wirkung auf die Affinität oder treibende Kraft ebenso ernstlich in Betracht gezogen werden wie die Wirkung auf die augenscheinliche Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die eingehendere Untersuchung der Ergebnisse ist es zunächst erforderlich, sich zu vergewissern, ob die Daten mit dem Massenwirkungsgesetz in Übereinstimmung stehen oder nicht. Die für die Flüssigkeitsgemische benutzte Formel:

$$K = \frac{C_{\text{Anilid}} \cdot C_{\text{Wasser}}}{C_{\text{Amin}} \cdot C_{\text{Säure}}}$$

kann hier vereinfacht werden, denn das Wasser ist hier, da es 15- bis 20-fach normal ist, in solch grossem Überschuss vorhanden, dass seine Konzentration in den verschiedenen Gleichgewichten nur wenig variiert. Daher kann die Gleichung geschrieben werden:

$$K_{W_1} = \frac{C_{\text{Anilid}}}{C_{\text{Amin}} \cdot C_{\text{Säure}}},$$

wo die Konzentrationen in Molen pro Liter ausgedrückt sind. Das sind die in den Tabellen 6 bis 9 in der vierten Kolonne angegebenen Werte. Wenn die für K_W für dieselbe Substanz in den vier Tabellen erhaltenen Werte verglichen werden, zeigt sich, dass Abweichungen vom Mittel auftreten, die in einigen Fällen 20% betragen. Die Unterschiede sind der Richtung nach unregelmässig, und die Zahlen reichen kaum dazu aus, zu entscheiden, ob die Divergenzen von unbekannten systematischen

Fehlern herrühren oder aber von dem Umstand, dass ein Fehler von 1 % in der beobachteten prozentuellen Synthese sich bei der Berechnung der Konstante auf 6 bis 12 % oder mehr erhöht, oder schliesslich, ob die Gesetze der verdünnten Lösungen auf diese mässig konzentrierten Lösungen nicht streng anwendbar sind. Sicherlich gilt das Massenwirkungsgesetz wenigstens annähernd. Tabelle 10 gibt die aus allen Daten berechnete mittlere Konstante. Glücklicherweise sind die Unterschiede in der Lage der Gleichgewichte so ausgesprochen, dass, um geringer möglicher Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz willen, keinerlei Unsicherheit entstehen kann.

Die chemische Affinität der Bildung der Anilide wird durch die Gleichung gegeben:

$$\text{Affinität} = 2{\cdot}303\, RT \log_{10} K_{(\text{Mittel})},$$

wo R, die Gaskonstante, gleich 1·985 ist. T ist 3·73° absolut, und die Resultate sind in Kalorien ausgedrückt. Dieser Ausdruck setzt voraus, dass das Massenwirkungsgesetz gilt, und gibt die chemische Affinität oder die maximale verfügbare Arbeit für die Bildung einer 1·0-norm. Lösung des Anilids aus einer 1·0-norm. Ameisensäure- und 1·0-norm. Aminlösung in wässerigem Pyridin unter Vernachlässigung der verhältnismässig geringen Änderungen der Konzentration des Wassers. Die Affinität ist positiv oder negativ, je nachdem der Gleichgewichtspunkt nach der rechten oder linken Seite der Gleichung liegt.

Tabelle 10.

Die Bildung der Anilide der Ameisensäure in wässerigem Pyridin bei 100°.

Amin	$K_{(\text{Mittel})}$	Affinität
Anilin	4·1	+ 1050-kal.
o-Toluidin	1·7	+ 390 „
m-Toluidin	4·6	+ 1130 „
p-Toluidin	6·4	+ 1380 „
o-Anisidin	1·6	+ 350 „
p-Anisidin	12·0	+ 1800 „
o-Chloranilin	0·14	— 1460 „
m-Chloranilin	1·1	+ 71 „
p-Chloranilin	2·2	+ 580 „
o-Bromanilin	0·17	— 1300 „
m-Bromanilin	1·2	+ 140 „
p-Bromanilin	2·0	+ 510 „
o-Nitroanilin	0·003	— 4300 „
m-Nitroanilin	0·48	— 540 „
p-Nitroanilin	0·06	— 2100 „
α-Naphtylamin	0·94	— 46 „
β-Naphtylamin	2·8	+ 760 „

Es ist einleuchtend, dass die allgemeinen Züge dieser Untersuchung nicht durch die Möglichkeit verdunkelt werden, dass das Pyridin als Base mit dem Anilin konkurrieren könnte. Dies wird durch den folgenden Vergleich zwischen den Daten für das Flüssigkeitsgemisch und den in Lösung erhaltenen bestätigt. Eine Gleichheit der beiden Konstantenreihen wird unmöglich sein, aber ein wirklicher Parallelismus (der innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen für die Flüssigkeitsgemische liegen mag) ist offenbar.

Tabelle 11.

Vergleich zwischen den Formylderivaten als Flüssigkeitsgemische und in Lösung.

Amin	K (Tabelle 10)	K (Tabelle 4)	Verhältnis
Anilin	4·1	68	17
o-Toluidin	1·7	39	23
m-Toluidin	4·6	85	18
p-Toluidin	6·4	97	15

Einfluss der substituierenden Gruppen.

Ein Blick auf die zweite oder dritte Kolumne von Tabelle 10 zeigt, dass der relative Effekt der „Ortho“-, „Meta“- und „Para“stellung von der Natur des Substituenten abhängt. In jedem Falle ist die Affinität für die Orthostellung am geringsten, aber der Fall der Nitroaniline kehrt die für die Meta- und Parastellung bei den andern Aminen erhaltenen Resultate um. Die Affinität des Anilins wird in jedem Falle durch Orthosubstitution von CH_3 und OCH_3 erniedrigt und nur durch Meta- und Parasubstitution erhöht. Chlor und Brom haben fast identische Wirkung, indem sie in der Orthostellung die Affinität äusserst kräftig, in der Metastellung ganz merklich, aber in der Parastellung nicht stark erniedrigen. Die Nitrogruppe weist eine enorme Erniedrigung der Affinität in der Orthostellung auf. Die Erniedrigung in der Metastellung ist immerhin noch gross, und im Gegensatz zu den Beziehungen für die andern untersuchten Gruppen erniedrigt die Parasubstitution die Affinität in solchem Masse, dass die Wirkung zwischen denjenigen der beiden ersten Stellungen liegt.

Verglichen mit Anilin zeigen beide Naphtylamine herabgesetzte Affinität, während aber diejenige des α-Isomeren beträchtlich vermindert ist, liegt diejenige des β-Isomeren nicht weit unterhalb derjenigen des Anilins.

Vergleich der Geschwindigkeiten und Gleichgewichte.

In einer früher erwähnten Mitteilung[1]) wurde über die Geschwindigkeit der Zersetzung verschiedener Anilide durch wässerige Natronlauge berichtet, und es ist von Interesse, gewisse dieser Ergebnisse mit den jetzt mitgeteilten zu vergleichen.

Tabelle 12.

Verbindung	Gleichgewichts-konstante	Geschwindigkeit der Zersetzung durch $NaOH$	Verhältnis
Formanilid	4·1	87·1	21
Form-*o*-toluid	1·7	33·9	20
Form-*m*-toluid	4·6	74·6	16
Form-*p*-toluid	6·4	82·9	13
Form-*o*-bromanilid	0·17	97·60	574
Form-*m*-bromanilid	1·2	78·10	65
Form-*p*-bromanilid	2·0	81·30	41
Form-*o*-anisidid	1·6	62·91	39
Form-*p*-anisidid	12·0	82·86	7
Form-*o*-chloranilid	0·14	91·9	656
Form-*m*-chloranilid	1·1	87·1	79
Form-*p*-chloranilid	2·2	88·4	40
Form-*o*-nitranilid	0·003	mehrere Hundert	
Form-*m*-nitranilid	0·48	119	248
Form-*p*-nitranilid	0·06	mehrere Hundert	
Form-*α*-naphtylid	0·94	34·88	37
Form-*β*-naphtylid	2·8	67·85	24

Es ist sofort klar, dass kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Stabilität der Anilide und der Geschwindigkeit ihrer Zersetzung durch Alkali besteht. Das zeigt sich deutlich an den Chlorderivaten, deren Bildungsaffinität um 2000 Kalorien differiert, während die Zersetzungsgeschwindigkeit der drei Isomeren praktisch gleich ist. Ausserdem stellt der Parallelismus, der zwischen den ersten vier Zahlen jeder Kolonne zu bestehen scheint, eine Übereinstimmung in der falschen Richtung dar, da man hätte erwarten können, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit mit abnehmender Stabilität zunähme. Es mag der tiefgreifende Einfluss der Ortho- und Paranitrogruppen sein, der für die

[1]) Trans. Chem. Soc. **95**, 1397 (1909). Tabelle 12 enthält auch die Resultate verschiedener Hydrolysen mit Alkali, die seit der Publikation dieser Abhandlung ausgeführt worden sind.

rasche Zersetzung im Vergleich zu derjenigen des *m*-Formnitranilids verantwortlich ist.

Es ist interessant, die Daten der Literatur im Lichte der obigen Ergebnisse zu übersehen.

Bischoff[1]) und Menschutkin[2]) zeigten beide, dass *o*-Toluidin eine kleinere Ausbeute an „acyl"-Derivat gab als die Meta- und Paraisomeren unter den gleichen Bedingungen; dies mag gerade sowohl von der geringen Reaktionsgeschwindigkeit hergerührt haben (vergleiche Tabelle 3) wie von dem verhältnismässig unwichtigen Unterschied in den Gleichgewichten. Anderseits waren die folgenden Resultate offenbar durch die Affinitätsbeziehung bedingt. Bischoff[3]) zeigte, dass *o*-Chloranilin weniger leicht Acylderivate lieferte als die Meta- und Paraisomeren, und dass Ortho- und Paranitranilin sehr wenig Anilid gab, wenn eine gute Ausbeute mit der Metaverbindung erhalten wurde. Die Resultate in Tabellen 10 und 11 haben die starke Betonung, die hier auf die zweifache Natur des sterischen Einflusses gelegt worden ist, gerechtfertigt. Die hauptsächlichste theoretische Wichtigkeit solcher Daten ergibt sich aus dem Begriff des von Nernst eingeführten bestimmenden Faktors der chemischen Kinetik. Nernst[4]) zeigt, dass eine Geschwindigkeit als abhängig betrachtet werden kann von der treibenden Kraft und von einem chemischen „Widerstand", wie in der (dem Ohmschen Gesetz für die Elektrizität analogen) Gleichung:

$$\text{Geschwindigkeit der Reaktion} = \frac{\text{Affinität}}{\text{Widerstand}}.$$

So gewährt das unabhängige Studium der chemischen Affinität und der Reaktionsgeschwindigkeit eine Einsicht in die Natur dieses hypothetischen Widerstands. Es ist zu hoffen, dass, wenn genügend genaue Daten für organische Substanzen zur Verfügung stehen werden, eine Einsicht in den Reaktionsmechanismus wird gewonnen werden können. Die obigen Zahlen zeigen, dass der Widerstand und die Affinität unabhängig voneinander und nicht immer in derselben Richtung beeinflusst werden. Weitere Messungen über die Geschwindigkeit der Bildung und Zersetzung in wässeriger Pyridinlösung befinden sich in Ausführung, damit die vorliegenden Daten strenger vergleichbar seien.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. (1897).
[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (1900).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. (1897).
[4]) Lehrbuch S. 670 (1907).

Einfluss der Temperatur.

Die Temperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Gleichgewichte, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt. In jedem Falle wurde 2·2-norm. Amin und 2·0-norm. Ameisensäure in wässerigem Pyridin verwendet. Bei den Versuchen bei 110° diente ein Gemisch von Glycerin und Wasser zur Erhitzung der Röhren.

Aus diesen Resultaten ist klar, dass die Reaktionswärme gering ist, und dass die Tendenz dahin geht, bei höherer Temperatur weniger Anilid zu bilden.

Tabelle 13.

Einfluss der Temperatur.

2·2-norm. Amin und 2·0-norm. Ameisensäure oder 2·0-norm. Anilid und 0·2-norm. Amin.

Verbindung	% gebildet		K_W	
	100°	110°	100°	110°
Form-*p*-toluid	80·9	79·5	7·30	6·37
Form-*o*-anisidid	63·0	60·8	1·81	1·58
Form-*o*-chloranilid	21·5	21·5	0·155	0·155
Form-*p*-chloranilid	66·3	64·6	2·25	2·01
Form-*p*-bromanilid	64·3	62·5	1·97	1·75
Form-*α*-naphtylid	54·2	53·3	1·06	1·00

Um zusammenzufassen: Es sind die Gleichgewichte der Formanilide als heterogene Flüssigkeiten und in wässeriger Pyridinlösung quantitativ untersucht worden, und die Resultate haben den Einfluss der Konfiguration und der Konstitution auf die Affinität im Unterschied zur blossen Reaktionsgeschwindigkeit erwiesen.

Zum Schluss gebührt mein Dank meinem Kollegen Dr. James W. Mc Bain für sein fortgesetztes Interesse und seine Hilfe und dem Government Research Committee der Royal Society für eine Zuwendung, mit der die Kosten dieser Untersuchung zum Teil bestritten werden konnten.

Chemical Laboratories University of Bristol.

Eine mögliche allgemeine Beziehung zwischen der Struktur organischer Verbindungen und deren Gleichgewichten.

Von

James W. Mc Bain und Oliver C. M. Davis[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 11.)

Die in der vorhergehenden Mitteilung behandelten Gleichgewichte bei der Bildung der Formanilide scheinen die einzigen Reihen quantitativer Messungen dieser Art für organische Reaktionen darzustellen. Die einzige bisherige ausreichende Erörterung oder Betrachtung des Einflusses der Konfiguration auf die Affinität ist wohl nur bei den Dissociationskonstanten von Säuren und Basen in wässeriger Lösung zu finden.

Wir sind daher auf den Gedanken gekommen, diese Formaniliddaten mit den Dissociationskonstanten der entsprechenden Amine zu vergleichen. Die Resultate waren so überraschend, dass auf diesen Vergleich ein solcher der Reziprokwerte der Dissociationskonstanten der substituierten Benzoesäuren und der substituierten Phenole als Säuren folgte. Die Daten sind in Tabelle 1 angeführt. Darin ist K_{Anilid} die Gleichgewichtskonstante des Formanilids, während k_a und k_b die Dissociationskonstanten der Säuren, bzw. Basen bedeuten.

Tabelle 1.
Vergleich der Wirkung der Struktur auf die Gleichgewichte verschiedener Reaktionen.

		Dissociationskonstanten bei 25° [2])		
Substituierende Gruppe	K_{Anilid} bei 100°	Amin k_b	Benzoesäure $\frac{1}{k_a}$	Phenol $\frac{1}{k_a}$
—	4·1	$4{\cdot}6 \,.\, 10^{-10}$	$16{\cdot}7 \,.\, 10^{3}$	$7{\cdot}5 \,.\, 10^{-5}$
o-CH_3	1·7	3·3 „	8·3 „	—
m-CH_3	4·6	6·0 „	19·4 „	—
p-CH_3	6·4	20·0 „	19·4 „	—

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Aus H. Lundén, „Affinitätsmessungen usw.", Ahrens' Sammlung, 1908.

Substituierende Gruppe	K_{Anilid} bei 100°	Dissociationskonstanten bei 25° Amin k_b	Benzoesäure $\frac{1}{k_a}$	Phenol $\frac{1}{k_a}$
o-OCH₃	1·6	—	6·7 od. 12·2 . 10³	—
p-OCH₃	12·0	14·0 . 10⁻¹⁰	31·2 „	—
o-Cl	0·14	—	0·76 „	1·3 . 10⁻⁵
m-Cl	1·1	—	6·45 „	—
p-Cl	2·2	1·3 „	10·7 „	2·5 „
o-Br	0·17	—	0·69 „	—
m-Br	1·2	—	7·3 „	—
p-Br	2·0	1·0 „	—	—
o-NO₂	0·003	0·0001 „	0·162 „	—
m-NO₂	0·48	0·04 „	2·89 „	—
p-NO₂	0·06	0·01 „	2·52 „	0·014 „
α-Naphtalinderivate	0·94	0·93 „	5·0[1]) „	—
β- „	2·8	1·9 „	14 od. 20 „	—
o-Cl, p-NO₂	—	—	0·12 „	0·56 „
o-COOH	—	0·0138 „	(0·83) „	—
m-COOH	—	0·122 „	(3·4) „	(0·12) „
p-COOH	—	0·023 „	(6·6) „	(0·34) „
o-NH₂	—	3·1 „	94 „	—

Der Vergleich der zweiten, dritten, vierten und fünften Kolonne der Tabelle 1 zeigt einen überraschenden und unleugbaren Parallelismus zwischen den Gleichgewichten dieser vier Reihen anscheinend miteinander nicht in Beziehung stehender Reaktionen. Die Zahlen der zweiten und dritten Kolonne haben eine Tendenz zur Gleichheit, während diejenigen in der vierten im allgemeinen fünfmal so gross sind. Der Parallelismus ist daher ein zweifacher, indem derselbe nicht nur innerhalb jeder Gruppe von *o*-, *m*- und *p*-Isomeren auftritt, sondern auch ebenso wohl zwischen den unähnlichsten Gruppen. Mit andern Worten, der Bildungsgrad der Formanilide und die Zunahme der Basicität der Amine und die Verminderung der Acidität der entsprechenden Säuren werden alle in einer nahezu gleichen Weise beeinflusst.

Es könnte wohl sein, dass die Proportionalität zwischen diesen Daten (insbesondere für die Anilide und entsprechenden Amine) quantitativ werden würde, wenn die Unterschiede infolge der Temperatur und der Gegenwart des Pyridins im Falle der Anilide berücksichtigt worden wäre. Der mögliche günstige Einfluss einer Temperaturkorrek-

[1]) Der von Lundén für *α*-Naphtoesäure zitierte Wert stand mit den andern Parallelreihen von Daten nicht in Übereinstimmung. Dies erwies sich als die Folge eines Druckfehlers ($k_a = 2{\cdot}0 . 10^{-3}$ anstatt $2{\cdot}0 . 10^{-4}$).

tion wird durch die Dissociationskonstanten von *o*- und *p*-Toluidin illustriert, die bei 60° 11.10^{-10}, bzw. 36.10^{-10} werden, während diejenige von Anilin 17.10^{-10} beträgt. Weitere Daten in dieser Richtung fehlen. Ferner ist zu bedenken, dass viele der zitierten Werte für die Dissociationskonstanten bis zu 50% oder in noch höherm Masse fehlerhaft sein können[1]). Indessen genügen wahrscheinlich schon die Daten für die Nitroderivate, um zu zeigen, dass die Übereinstimmung zwischen den Zahlen unter den gegebenen Bedingungen nicht quantitativ ist. Die Daten für die *o*-, *m*- und *p*-$COOH$-Säuren sind von zweifelhafter Bedeutung, da zwei Säuregruppen vorhanden sind. Ein ähnlicher Einwand gilt noch ausgesprochener für die entsprechenden „Phenole“.

Der Parallelismus zwischen den ersten drei Reihen von Daten in Tabelle 1 zeigt sich am deutlichsten bei graphischer Darstellung, wie in der Figur. In dem Diagramm sind die Werte für die entsprechenden Substituenten bei gleich weit entfernten Abszissen in willkürlicher

1) Vgl. Lundén, loc. cit. S. 80.

Reihenfolge aufgetragen, und die *o*-, *m*- und *p*-Derivate sind in jedem Falle aufeinander folgend angeordnet. Die Werte für jede der drei Reihen von Reaktionen sind durch gerade, voll ausgezogene Linien verbunden, wo keine Lücke in den Daten vorhanden ist, und durch willkürliche gestrichelte Linien, wo die Zwischenwerte unbekannt sind. Die Werte für die Amine sind mit 10^{10} multipliziert und diejenigen für die Säuren durch 2.10^3 dividiert worden, um sie auf einen vergleichbaren Massstab zu bringen. Ein Kommentar zu dem offenbaren Parallelismus dieser Kurven ist kaum nötig.

Es wird interessant sein, zu erfahren, ob zukünftige Arbeiten zeigen werden, dass die obige Übereinstimmung zwischen den Wirkungen der Substitution wie auch der Konfiguration auf diese drei Reaktionen beschränkt ist. Es ist möglich, dass diese Beziehungen sich im weiten Masse innerhalb der ganzen organischen Chemie als gültig erweisen, und in diesem Falle wäre eine direkte Grundlage für eine quantitative Behandlung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Affinität gewonnen. Es ist sehr zu bedauern, dass derzeit keine weitern quantitativen Daten für Reaktionsreihen anderer Art vorhanden sind[1]).

Man ist versucht, anzunehmen, dass unter geeigneten Bedingungen bei Berücksichtigung der verschiedenen Temperaturkoeffizienten der einzelnen Gleichgewichte die Übereinstimmung zwischen den Zahlen quantitativ werden würde. Es liegen indessen sehr wenige Daten über solche Temperaturkoeffizienten vor. Überdies sind die Daten über die Dissociationskonstanten so unvollständig, dass sich wenig weitere Vergleiche zwischen Werten für einander entsprechende Basen und Säuren anstellen lassen.

Jedenfalls aber würde die Existenz einer auch nur qualitativen allgemeinen Beziehung von der durch die angeführten Daten angedeuteten Art kaum weniger wichtig sein. Das Wesentliche ist, dass diese vier Reihen von Reaktionen nur wenig Gemeinsames haben. Das Anilidgleichgewicht kann als ein Gleichgewicht zwischen Nichtelektrolyten formuliert werden. Sicherlich muss, welche andern Hilfsgleichgewichte auch in dem Anilidgemisch auftreten mögen, das folgende wahre Gleichgewicht zwischen den nicht-dissociierten Molekülen erfüllt sein:

$$RNH_2 + H\,COOH \rightleftarrows R\,NH\,HCO + H_2O.$$

Anderseite muss die Dissociation der Benzoesäuren notwendigerweise

[1]) Nach den wenigen verfügbaren Daten zu urteilen, scheint es mir möglich, dass die Giftwirkung der Anilinderivate den Reziproken der oben angeführten Gleichgewichtskonstanten parallel läuft. O. C. M. D.

als ein Gleichgewicht zwischen Ionen auf der einen Seite der Gleichung und nicht-dissociierter Substanz auf der andern formuliert werden:

$$HB \rightleftarrows H^{\cdot} + B'.$$

Ferner scheint es sicher, dass in den Amingleichgewichten in Wirklichkeit zwei Gleichgewichte vorliegen, nämlich die Hydratation des Amins und dann die Dissociation des hydratisierten Amins, während der grösste Teil des Amins in vielen Fällen im nicht-hydratisierten Zustand vorhanden ist[1]).

Trotz dieses einschneidenden Unterschieds in der Natur dieser Reaktionen scheint es, wie gezeigt, dass sie durch analoge Änderungen der Struktur auf eine in sehr weitem Masse gleiche Art beeinflusst werden. Dies hat, wenn es sich allgemein bestätigt, z. B. eine Beziehung zu der Frage nach der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf elektrolytische Gleichgewichte im allgemeinen. So müssen, da solche Gleichgewichte durch die gleichen Konstitutionseinflüsse beherrscht werden, wie die nicht-elektrolytischen, dieselben vom chemischen Standpunkt aus alle ihrem Charakter nach identisch sein, und wenn Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz auftreten, so könnten diese Fälle als verschobene chemische Gleichgewichte betrachtet werden, verschoben durch die Spannung der elektrischen Kräfte.

Es könnte scheinen, dass die Übereinstimmung zwischen den Daten für die Anilide und die Amine imstande ist, einiges Licht auf den Mechanismus der Bildung von Anilid zu werfen, da Dissociationen rasch vor sich gehen, und die Reaktion doch offenbar zumindest ein langsames Stadium durchläuft. Es dürfte indessen doch wahrscheinlich sein, dass die Wirkung viel tiefergehend und viel allgemeinerer Natur ist als oben angedeutet. Jetzt im Gange befindliche kinetische Messungen sollten hierüber Aufklärung bringen.

Eine Tatsache muss hervorgehoben werden, die den Umfang der für die augenblicklich gerade verfügbaren besondern Daten aufgewiesenen Beziehungen einzuschränken scheint, dass nämlich, während die Dissociationskonstanten für Benzoesäure und Phenylessigsäure nahezu gleich sind[2]), Benzylamin eine 50000mal so starke Base ist als Anilin.

[1]) Vgl. Lundén, loc. cit. S. 79; Lehfeldt, Electrochemistry 127 (1904).
[2]) Lundén, S. 79.

Chemical Laboratories University of Bristol.
Juni 1911.

Zur Thermodynamik des Clarkelements.

Von

F. Pollitzer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 8. 11.)

Die Unstimmigkeit, die zwischen der thermodynamischen Berechnung und der kalorimetrischen Bestimmung der Wärmetönung des Clarkschen Elements besteht[1], ist kürzlich von Herrn E. Cohen[2]) zum Gegenstand einiger Betrachtungen gemacht worden, die ihn zu dem Resultat führen, dass der Fehler in letzter Instanz bei den elektromotorischen Kräften zu suchen sei. Dieses Ergebnis muss wohl als überraschend angesehen werden, denn Fehler von der Grössenordnung, wie sie nach den Zahlen des Herrn Cohen vorhanden sein müssten (z. B. müsste die Spannungsdifferenz zweier Clarkschen Elemente von 18 und 30° gegeneinander um 1·3 Millivolt falsch sein), wird man bei diesen bisher mit Recht als zuverlässig angesehenen Messungen nicht ohne weiteres zuzugeben geneigt sein.

Ich glaube nun im folgenden nachweisen zu können, dass die Schlussfolgerungen des Herrn Cohen nicht in allen Punkten zwingend sind und eine exakte Durchführung seiner Berechnungen zu andern Ergebnissen führt.

1. Herrr Cohen vergleicht die auf beiden Wegen sich ergebenden Wärmetönungen, also einerseits die aus der Helmholtzschen Gleichung:

$$A - U = T\frac{dA}{dT} \tag{1}$$

nach Einsetzen von[3]

$$A = 46092\ E = 46092\,[1{\cdot}4328 - 0{\cdot}00119\,(t - 15) - 0{\cdot}000007\,(t - 15)^2] \tag{2}$$

resultierende Wärmetönung:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 748 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 75 (1911).

[3]) Jaeger und Kahle, Ann. d. Phys. [3] **65**, 926 (1898); vgl. auch Jaeger, Normalelemente, Halle 1902.

$$U_1 = 46092\left[E_t - T\left(\frac{dE}{dT}\right)_t\right], \tag{3}$$

anderseits die aus den Bildungs- und Lösungswärmen abgeleitete U_2 (s. u.) bei verschiedenen Temperaturen, in der Absicht, hierdurch Aufschluss über die Ursache der Abweichungen zu erlangen. Seine Zahlen sind graphisch in Fig. 1 durch die ausgezogenen Kurven dargestellt. Die beiden Kurven verlaufen, der Natur ihrer Gleichungen gemäss, in dem untersuchten Intervall nahe geradlinig. Sie sollten nach der Theorie

zusammenfallen, tatsächlich aber haben sie verschiedene Neigung und schneiden sich also. Dass in diesem Fall der Abstand beider Kurven proportional der Entfernung vom Schnittpunkt zunimmt, ist eine rein geometrische Folgerung. Hieraus aber (loc. cit. Abschn. 7) folgert Herr Cohen, dass die Neigung von U_1, also die Temperaturformel der E. K. falsch sei; dabei ist aber die Möglichkeit nicht berücksichtigt, dass auch die Neigung der U_2-Kurve falsch sein könnte.

2. Die Neigung der U_2-Kurve ist nun in der Tat unrichtig. Herr Cohen trägt nämlich bei der Berechnung der Reaktionswärmen bei verschiedenen Temperaturen nur der Veränderlichkeit der Löslichkeit

des Zinksulfats Rechnung und vernachlässigt die Veränderlichkeit der Bildungs- und Lösungswärmen mit der Temperatur. Diese von ihm als gering vorausgesetzten Änderungen erreichen hier aber recht erhebliche Beträge, wie folgende Rechnung zeigt.

Es muss hierzu kurz auf den Reaktionsmechanismus des Clarkschen Elements eingegangen werden, dessen Aufklärung wir ja Herrn Cohen verdanken. Den beim Durchgang von 2.96540 Coul. sich abspielenden Prozess können wir in folgender Weise zustande kommend uns vorstellen:

Es wird erstens ein Mol Zinksulfat gebildet nach der Gleichung:

$$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,Hg\,; \tag{I}$$

die dabei entwickelte Wärme Q_1 ist gleich der Differenz der Bildungswärmen von $ZnSO_4$ und Hg_2SO_4.

Zweitens werden der gesättigten Zinksulfatlösung 7 Mole H_2O entzogen. Die den Vorgang begleitende Wärmeentwicklung Q_2 ist gleich und entgegengesetzt derjenigen, welche beim Auflösen von überschüssigem $ZnSO_4.7\,H_2O$ in 7 Molen H_2O zur gesättigten Lösung auftritt, d. i. gleich der integralen Lösungswärme von $ZnSO_4.7\,H_2O$ zur gesättigten Lösung. Bezeichnet $-L_\xi$ diese Lösungswärme, bezogen auf 1 Mol $ZnSO_4.7\,H_2O$, und löst 1 Mol H_2O ξ Mole $ZnSO_4.7\,H_2O$[1]) zur gesättigten Lösung, so ergibt sich, da 7 Mole H_2O 7ξ Mole $ZnSO_4.7\,H_2O$ lösen:

$$Q_2 = 7\,\xi.L_\xi. \tag{II}$$

Drittens werde das der Lösung entzogene Wasser mit dem unter (I) gebildeten $ZnSO_4$ vereinigt:

$$ZnSO_4 + 7\,H_2O = ZnSO_4.7\,H_2O + Q_3. \tag{III}$$

Fassen wir noch die Wärmetönungen von (I) und (III) zusammen:

$$Q = Q_1 + Q_3, \tag{4}$$

wo Q also die Differenz der Bildungswärmen von hydratisiertem $ZnSO_4.7\,H_2O$ und Hg_2SO_4 darstellt, so ist die gesamte Wärmetönung des Prozesses:

$$U = Q + 7\xi\,L_\xi. \tag{5}$$

Gehen wir nun von Zimmertemperatur (18°), wo diese Grössen direkt gemessen worden sind, zu einer andern Temperatur über, so ist zu berücksichtigen, dass nicht nur ξ, sondern, was Herr Cohen nicht berücksichtigt, auch Q und L sich ändern, und zwar L sowohl mit Rücksicht auf die Temperatur als auf die Konzentration x.

---

[1]) Die analytische Zusammensetzung der Lösung ist dann, da die ξ Mole Zinksulfat noch 7ξ Mole H_2O enthalten, $(1 + 7\xi)\,H_2O$ auf $\xi\,ZnSO_4$.

Änderung von Q. $Q_{18} = 77760$[1]).

Nach dem I. Wärmesatz ist:

$$Q_t = Q_{18} + \Sigma\nu c\,(t - 18),$$

wenn $\Sigma\nu c$ die Summe der Molarwärmen ist. Diese sind bei 10° für

$$Zn = 6{\cdot}0,\ Hg_2SO_4 = 30{\cdot}5,\ 7\,H_2O = 126{\cdot}0,\ 2\,Hg = 13{\cdot}2,$$
$$ZnSO_4\,.\,7H_2O = 89{\cdot}2,\ \text{also}\ \Sigma\nu c = 60;$$

für das Intervall 17—30°, wo nur $ZnSO_4\,.\,7\,H_2O$ erheblich anwächst, setzen wir $\Sigma\nu c = 54$[2]).

Änderung von ξ. Herr Cohen[3]) hat unmittelbar gemessen die Anzahl Gramme $ZnSO_4$ a die auf 100 g H_2O der gesättigten Lösung entfallen zu:

$$a = 41{\cdot}80 + 0{\cdot}522\,t + 0{\cdot}00496\,t^2; \tag{6}$$

dann ist:
$$\xi = \frac{a}{\frac{161{\cdot}4\,.\,100}{18} - 7\,a} = \frac{a}{897 - 7\,a}.$$

Änderung von L mit der Konzentration. Thomsen[4]) hat einerseits die Lösungswärme von $ZnSO_4\,.\,7\,H_2O$ zu einer Lösung mit 400 Molen H_2O (= 4260 kal.) bestimmt, anderseits die Wärmetönungen, welche beim Verdünnen verschieden konzentrierter Lösungen bis zur Konzentration 1 $ZnSO_4$ auf 400 H_2O entstehen. Durch graphische Extrapolation dieser Zahlen gelangt man zu den in Tabelle 1 unter V_n, bzw. L_n^{18} eingetragenen Werten der Verdünnungs-, bzw. Lösungswärmen für Lösungen von n Molen H_2O auf 1 $ZnSO_4$ (entsprechend ξ Mol $ZnSO_4$ auf $1 + 7\xi$ H_2O total in unserer Bezeichnungsweise).

Änderung von L mit der Temperatur. Schreiben wir die Reaktionsgleichung für den Lösungsvorgang:

$$\text{Lösung}\ (x\,ZnSO_4\,.\,7\,H_2O + 1\,H_2O) = x\,ZnSO_4\,.\,7\,H_2O + H_2O + x\,L$$

und bezeichnen c_1 und c_2, resp. die Molarwärmen von Lösung und $ZnSO_4\,.\,7\,H_2O$, so ist:

$$xL_t - xL_{18} = (t - 18)\,(c_1 - xc_2 - 18)\,^{5)},$$

---

1) Nach Thomsen (Th. Unt.), Berthelots Zahl ist um 460 kal. kleiner.

2) Für die hier benutzten Zahlen vgl. Nernst, Sitzungsber. Preuss. Akad. 1909, 252 und F. Pollitzer, Z. f. Elektroch. **17**, 5 (1911).

3) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 66 (1900).

4) Th. Unt. III, 90 (1883).

5) Übersichtlicher schreibt man die Gleichung:

$$\Delta L = \Delta t\left[287{\cdot}5\,[\gamma_1 - \gamma_2] + \frac{18}{x}\,[\gamma_1 - 1]\right],$$

wo γ_1 und γ_2 die spezifischen Wärmen von Lösung und $ZnSO_4\,.\,7\,H_2O$ bezeichnen; der Klammerausdruck ist dann gleich der Differenz der Molarwärmen des gelösten

wobei für x der der Temperatur t entsprechende Wert der Sättigungskonzentration ξ einzusetzen ist.

Hierin ist c_1, die Molekularwärme der Lösung, noch unbekannt. Nun hat Marignac[1]) die spezifische Wärme von Zinksulfatlösungen von $n = 50$, 100 und 200 Molen H_2O pro Mol $ZnSO_4$ gemessen, und mit Hilfe einer von Mathias[2]) angegebenen Formel:

$$\gamma_n = \frac{a+n}{b+n}\gamma_0,$$

worin γ_n die spezifische Wärme einer Lösung von 1 Mol Salz auf n Mole Lösungsmittel, γ_0 die des Lösungsmittels und a und b Konstanten sind, kann man daraus auf die gesuchten Konzentrationen extrapolieren. Man findet so, indem man $a = 4{\cdot}60$ und $b = 14{\cdot}84$ setzt, die in Tabelle 1 unter γ_n verzeichneten Werte.

Tabelle 1.

t	a	n	ξ	$V_n^{18^0}$	$L_n^{18^0}$	γ_n	L_n^t	$7xL_n^t$	Q_t	U	U aus Gl. (3)
0	41·80	21·46	0·0691	345	4605	0·72	3795	1840	76680	78520	79150
10	47·52	18·88	0·0841	420	4680	0·70	4314	2540	77290	79830	80900
18	52·82	16·81	0·1091	500	4760	0·68	4760	3390	77760	81150	82400
30	61·92	14·47	0·1336	600	4860	0·65	5400	5050	78410	83460	84610

Unter U sind die nach dem oben Dargelegten berechneten Wärmetönungen aufgeführt. Was die Genauigkeit dieser Zahlen betrifft, sei bemerkt, dass wohl die einzelnen Hilfsdaten mit der bei Extrapolationen unvermeidlichen Unsicherheiten behaftet sind, aber, da dies nur Korrektionsgrössen sind, die U-Werte wohl auf etwa 200 kal. sicher sein werden[3]).

Der Vergleich dieser thermochemischen Zahlen, die in der Figur gestrichelt eingezeichnet sind, mit den aus Gleichung (3) berechneten zeigt nun, dass bei allen Temperaturen erhebliche Abweichungen vorhanden sind, dass aber (im Gegensatz zu dem von Herrn Cohen angenommenen Verlauf) beide Kurven nahezu parallel verlaufen.

3. Will man hieraus einen Rückschluss auf die Kurve der E. K.

---

und kristallisierten $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ + der Differenz der Wärmekapazität des Wassers $\left(\frac{1}{x}\right.$ Mol pro Mol Zinksulfat$\left.\right)$ in der Lösung und frei. Der Ausdruck wird in unserm Fall, wo der Bodenkörper Kristallwasser enthielt, positiv, da die kleine spezifische Wärme der Lösung überkompensiert wird durch die des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$.

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 8, 410 (1876); vgl. auch Ostwald, Allg. Chemie I, 600.

[2]) Vgl. Ostwald, loc. cit. S. 602.

[3]) Natürlich den U-Wert bei 18° als richtig vorausgesetzt!

ziehen, so ist zu beachten, dass, wie die Differentiation von Gleichung (1) zeigt:

$$\frac{dU}{dT} = -T\frac{d^2A}{dT^2}, \tag{7}$$

für die Neigung der U-Kurve nur der zweite Differentialquotient von E nach T, also die Krümmung der E-Kurve massgebend ist. Die Neigung der U-Kurve gestattet daher keinen direkten Schluss auf $\frac{dE}{dT}$, sondern nur auf $\frac{d^2E}{dT^2}$.

Man gelangt hierzu übrigens unmittelbar durch die Prüfung der Gleichung (7). Aus Gleichung (5) ergibt sich:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} + 7\xi\frac{dL}{dT} + 7L\frac{d\xi}{dT},$$

oder nach einigen Umformungen:

$$\frac{dU}{dT} = \Sigma\nu c' + 7\,\frac{d\xi}{dT}\left[L_\xi + \xi\left(\frac{\partial L}{\partial x}\right)_{x=\xi}^{t=18} + (t+18)\left(\left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{x=\xi} + \frac{18-c_1}{\xi}\right)\right]$$

wobei die Summe der Molarwärmen $\Sigma\nu c'$ der vollständigen Reaktionsgleichung des Clarkschen Elements:

$$Zn + Hg_2SO_4 + 7\,\text{Lösung}\,[\xi ZnSO_4 . 7\,H_2O,\ H_2O]$$
$$= 2Hg + (7\xi + 1)ZnSO_4 . 7\,H_2O$$

gemäss zu bilden ist. Aus den oben mitgeteilten Daten ergeben sich, wenn man nach Tabelle 1 $\left(\frac{\partial L}{\partial x}\right)_{x=\xi}^{t=18} = \frac{\Delta L^{18}}{\Delta x} = 4100$ und $\left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{x=\xi} = \frac{\Delta c_1}{\Delta x} = 148$ für alle Konzentrationen einsetzt, nach etwas umständlicher Rechnung, die der Kürze halber hier fortbleiben möge, die folgenden Werte von $\frac{dU}{dT}$, denen die durch zweimalige Differentiation von Gleichung (2) erhaltenen Werte von $T\frac{d^2A}{dT^2}$ gegenübergestellt sind.

T	273	283	291	303
$\frac{dU}{dT}$	124	139	172	212
$-46092\,\frac{d^2E}{dT^2}T$	176	183	188	196

Die Tabelle lehrt, dass der zweite Differentialquotient von E nach T so nahe gleich dem aus den thermischen Daten berechneten ist, wie man bei einer derartigen Beanspruchung der Gleichung (2) erwarten

kann, dass also (besonders bei höhern Temperaturen), **die Krümmung der E-Kurve** [Gleichung (2)] **mit den thermischen Daten angenähert übereinstimmt.**

Im ganzen ist also zu schliessen, dass eine Prüfung der Temperaturformel der E. K. des Clarkschen Elements [Gleichung (2)] auf Grund des zweiten Wärmesatzes mittels der vorliegenden thermischen Daten keinen Schluss auf einen etwaigen unrichtigen Temperaturverlauf der E. K. zulässt.

4. Die vorstehenden Berechnungen beziehen sich alle auf reines Zink, gelten für das im Clarkschen Element benutzte Zinkamalgam exakt nur unter der Voraussetzung, dass dieses mit Zink gesättigt ist. Nach den neuern Untersuchungen der Herren Cohen und van Ginneken[1]) trifft dies nicht zu. Danach besteht die feste Phase des Zinkamalgams aus Mischkristallen, die mit der Temperatur ihre Zusammensetzung stetig ändern und in der Gegend von 20° einen Umwandlungspunkt aufweisen. Um dem Einfluss dieser Umwandlungen Rechnung tragen zu können, müssten die begleitenden Wärmetönungen bekannt sein; wenn diese indessen, wie zu vermuten, nur gering sind, wird ihre Berücksichtigung an den obigen Berechnungen keine wesentliche Änderung zur Folge haben.

5. Es bleibt die Frage offen, wo die Ursache für die Abweichungen zu suchen ist, die nach der obigen Berechnung bei allen Temperaturen zwischen den auf beiden Wegen ermittelten Wärmetönungen bestehen. Als Fehlerquellen kommen in Betracht: 1. der absolute Wert der E. K., 2. der Temperaturkoeffizient und 3. die thermochemischen Daten.

Was zunächst den aus Gleichung (2) abgeleiteten Temperaturkoeffizienten anbelangt, so scheint es mir, wie eingangs erwähnt, nicht ohne weiteres zulässig, auf seine Rechnung allein den ganzen Betrag des Fehlers zu setzen, wie es Herr Cohen tut. Herr Cohen gelangt zu diesem Schluss auf Grund der Überlegung, dass die Kurve für den Temperaturverlauf der E. K. wegen des bei 20° beobachteten Umwandlungspunkts des Amalgams eine Unstetigkeit bei dieser Temperatur aufweisen muss, während Gleichung (2) einen stetigen Verlauf der E. K. liefert. Dies ist ohne Zweifel theoretisch richtig. Der Schluss, dass Formel (2) aber aus diesem Grunde auch praktisch „für Präzisionsmessungen unbrauchbar"[2]) sei, scheint mir nicht gerechtfertigt. Man muss vielmehr umgekehrt aus der Tatsache, dass die stetige Formel

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 437 (1910).

[2]) Cohen und van Ginneken, loc. cit. S. 493.

die einzelnen Beobachtungen vollkommen wiedergibt[1]), schliessen, dass der Knick der F.K.-Kurve, also die Umwandlungswärme, nur klein ist.

Der absolute Wert der E.K. des Clarkschen Elements ist für den vorliegenden Zweck als bei allen Temperaturen unbedingt richtig anzusehen; selbst ein Fehler von 2 Millivolt würde für die Wärmetönung noch nicht 100 Kal. ausmachen. Dagegen käme zur Reduktion auf reines Zink noch hinzu der Betrag der Potentialdifferenz zwischen dem im Clarkschen Element benutzten Zinkamalgam und reinem Zink. Diese Potentialdifferenz soll nach der neuern Arbeit der Herren Cohen und van Ginneken nicht, wie bisher angenommen, gleich Null sein; sie würde nach Fig. 7 der zitierten Arbeit einige Zehntel Millivolt betragen und wäre also hier auf jeden Fall belanglos. Auffallend ist aber, dass das *Zn*-Potential der Amalgame zum Teil höher sein soll als das wahre Potential des reinen Zinks[2]). Thermodynamisch würde dies besagen, dass die Amalgame bei gewöhnlicher Temperatur instabil sind, eine Folgerung, die den Autoren entgangen zu sein scheint; denn sie halten die Amalgame für die bei den betreffenden Temperaturen stabile Form (z. B. loc. cit. S. 491), was auch das wahrscheinlichere ist, sowohl wegen der langsamen Abkühlung nach dem Zusammenschmelzen, wobei sie Zeit zur Umwandlung finden sollten, als auch mit Rücksicht auf die Tendenz des Zinks bereits bei Zimmertemperatur sich mit Quecksilber spontan zu amalgamieren. Die Bemerkung der Herren Cohen und van Ginneken, dass die Zunahme des *Zn*-Potentials beim Amalgamieren einer Veränderung im Metall, nach dem in Fig. 8 der zitierten Arbeit gezeichneten Zustandsdiagramm der Bildung von stabilen Mischkristallen zuzuschreiben ist, widerspricht dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik, wenn man, wie man doch wohl tun muss, an der Voraussetzung festhält, dass *Zn* im Clarkschen Element unter allen Umständen sich nach Faradays Gesetz löst. Es scheint demnach, dass die fragliche Potentialdifferenz auf sekundäre Erscheinungen zurückzuführen ist. Wahrscheinlich lässt sich an reinem Zink das diesem zukommende Potential deshalb nicht messen, weil sich spontan Wasserstoff entwickelt und das Potential der Wasserstoffelektrode sich dem Zinkpotential überlagert, ebenso wie sich das Potential von Magnesium oder Natrium in wässeriger Lösung nicht direkt messen lässt.

Was endlich die thermischen Daten anbetrifft, so sind nach Abschnitt 4 die auf S. 378 berechneten Zahlen zu verkleinern um den

---

[1]) Vgl. Jaeger und Lindeck, Z. f. Instrumentenk. 1901, 72.

[2]) Für das im Clarkelement benutzte Amalgam von 10 Gewichtsprozent würde dies nach Fig. 7 loc. cit. oberhalb 30° zutreffen.

Betrag der Amalgamationswärme des Zinks; diese letztere Grösse scheint nicht bekannt zu sein. Ferner besteht die Möglichkeit eines Fehlers in den Bildungs-, bzw. Lösungswärmen selbst.

Eine Kontrolle der Bildungswärmen bietet die thermodynamische Betrachtung vom Standpunkt des Nernstschen Wärmetheorems. Nimmt man nämlich das Theorem von Nernst als exakt gültig an (und die Arbeiten der letzten Jahre, insbesondere die Bestätigung der Quantentheorie, als deren unmittelbare Konsequenz das Theorem sich ergibt, scheinen hierüber keinen Zweifel zu lassen), so lässt sich bei Kenntnis des Temperaturverlaufs der Atomwärmen aus der beobachteten E. K. des Clarkschen Elements seine Wärmetönung berechnen. Ich habe kürzlich diese Berechnung auf Grund von Messungen der spezifischen Wärmen bis zum Siedepunkt des Wasserstoffs herab durchgeführt, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird. Diese Berechnung liefert für die Reaktion:

$$Zn + Hg_2SO_4 + 7H_2O \text{ (Eis)} = ZnSO_4 . 7H_2O + 2Hg$$

praktisch die gleiche Wärmetönung, die sich aus Thomsens Zahlen und der genau bekannten Schmelzwärme des Eises ergibt. Wenn das im Clarkschen Element benutzte Zinkamalgam elektromotorisch mit reinem Zink identisch ist, scheint hiernach ein grösserer Fehler in den Bildungswärmen ausgeschlossen[1]). Dann kämen als Fehlerquellen nur noch die zur Umrechnung auf das gewöhnliche Clarkelement erforderlichen Lösungswärmen in Betracht. Besteht dagegen zwischen reinem Zink und dem Amalgam eine erhebliche Potentialdifferenz, so würden die Zahlen Thomsens um einen dieser Potentialdifferenz entsprechenden Betrag von der nach dem Nernstschen Theorem berechneten Wärmetönung abweichen.

Eine völlige Aufklärung des Falls kann jedenfalls erst auf Grund neuer Experimentaluntersuchungen erfolgen. Insbesondere erscheint eine Bestimmung der Amalgamationswärmen des Zinks, sowie noch genauere Messungen über den Temperaturverlauf der E. K. mit Rücksicht auf die angegebenen Umwandlungen des Zinkamalgams erwünscht, wobei zweckmässig mit Benutzung der oben dargelegten thermischen Daten eine rationelle Formel aufzustellen wäre.

Zusammenfassung.

1. Der Vergleich der aus der E. K. des Clarkschen Elements berechneten Wärmetönung mit der aus den thermochemischen Daten ab-

[1]) Immerhin wird man eine Fehlermöglichkeit von 300 kal. bei obiger Zahl zugeben müssen

geleiteten bei verschiedenen Temperaturen berechtigt nicht zu dem von Herrn Cohen gezogenen Schluss, dass die benutzte Temperaturformel der E.K. von Jaeger und Kahle für thermodynamische Berechnungen unbrauchbar sei.

2. Bei der Berechnung der Wärmetönung aus den thermochemischen Daten hat Herr Cohen wesentliche Grössen vernachlässigt; ihre Berücksichtigung führt zu dem Ergebnis, dass zwischen den auf beiden Wegen abgeleiteten Wärmetönungen eine zwischen 0 und 30° ungefähr konstante Differenz besteht, deren Betrag die Fehlergrenzen der elektrischen Messungen erheblich übersteigt.

3. Der in einer frühern Mitteilung gezogene Schluss, dass der Fall des Clarkschen Elements thermodynamisch noch nicht als geklärt anzusehen ist, muss ungeachtet der Veröffentlichungen des Herrn Cohen aufrecht erhalten werden. Die möglichen Ursachen der Abweichungen sind diskutiert worden.

Berlin, Physik.-Chem. Institut der Universität.
August 1911.

Zur Beachtung.

Im Auftrage der Deutschen Bunsen-Gesellschaft ist soeben ein Sammelwerk: „Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten“ von R. Abegg (†), Fr. Auerbach, R. Luther[1]) herausgegeben worden, das fortgeführt und periodisch ergänzt werden soll. Im Vorwort schreiben die Herausgeber:

„Diese Fortführung des Sammelwerkes kann uns durch die Fachgenossen, die sich mit Messungen elektromotorischer Kräfte beschäftigen, ausserordentlich erleichtert werden. Wir richten daher an alle diese die Bitte:

1. bei der Veröffentlichung ihrer Messungen in erster Linie die tatsächlich gemessenen elektromotorischen Kräfte, nicht lediglich die daraus abgeleiteten Werte anzugeben;

2. dabei die Art, Beschaffenheit und etwaige Vorbehandlung der Elektroden, die Zusammensetzung der Elektrolyten, Depolarisatoren, Zwischenelektrolyten usw. genau mitzuteilen, und zwar in eindeutigen, hypothesenfreien Angaben (insbesondere analytische oder synthetische Zusammensetzung, nicht nur Ionenkonzentration!) auch die Temperaturangabe und die eindeutige Bezeichnung des positiven Pols der Kette nicht zu vergessen;

3. sich in der Form der Wiedergabe tunlichst an die in diesem Werke gewählte anzulehnen;

4. bei der Berechnung von Elektrodenpotentialen, gemäss den frühern Beschlüssen der Bunsen-Gesellschaft[2]), die Werte entweder auf die Normal-Wasserstoffelektrode $= 0$ zu beziehen und dann als ε_h zu bezeichnen, oder auf die Normal-Kalomelelektrode $= 0$ (nicht $= 0{\cdot}56$!) zu beziehen und dann als ε_c zu bezeichnen;

5. das Vorzeichen bei Einzelpotentialen so anzugeben, dass es der Ladung der untersuchten Elektrode in bezug auf die Normalelektrode entspricht (also für $Zn \mid Zn^{\cdot\cdot}$ negativ, für $Ag \mid Ag^{\cdot}$ positiv, für $(Pt) \mid Cl_2$, Cl' positiv);

6. die Verwertung der betreffenden Veröffentlichung für die Sammlung tunlichst durch Zusendung eines Sonderabdruckes (bis auf weiteres an die Adresse von Regierungsrat Dr. Fr. Auerbach, Berlin-Halensee, Karlsruher Strasse 30) zu erleichtern.“

[1]) Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Nr. 5, 1911, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 686 (1903).

Über die Volumenänderung beim Schmelzen von Kristallen und die Wärmeausdehnung der Kristalle und ihrer Schmelzen.

Von

Heinrich Block.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 8. 11.)

Eine Hauptfehlerquelle, die bei Ausführung von Bestimmungen über die Volumenänderung beim Schmelzen die Zuverlässigkeit der Resultate sehr beeinträchtigen kann, ist die Bildung von Vakuolen und Einschlüssen von Luftblasen in der kristallisierten Masse. Durch Bildung dieser wird das Volumen des betreffenden Stoffes zu gross erhalten. Den früheren Beobachtern waren diese Fehlerquellen wohl bekannt, und sie haben viel Geduld und Geschick darauf verwandt, diese Fehlerquellen zu beseitigen, um dann nach der Dilatometermethode die Volumenisobaren für Stoffe im flüssigen und kristallisierten Zustande zu bestimmen.

Kopp[1]) brachte den zu untersuchenden Stoff in ein offenes Glasrohr, das sich in einem Dilatometer befand, welches mit einer Flüssigkeit — Wasser oder Terpentinöl — gefüllt war, und die so gewählt wurde, dass sie auf den Stoff möglichst wenig einwirkte. Ein luftdicht schliessender Kork diente zur Verbindung des Dilatometergefässes mit einer kalibrierten Kapillarröhre, an der die Wärmeausdehnung des Dilatometerinhaltes beobachtet werden konnte.

R. Schiff[2]) suchte dieses Verfahren dadurch zu verbessern, dass er Quecksilber als Füllflüssigkeit benutzte und das Dilatometer im luftleeren Raume beschickte. Der Apparat bestand aus einem 2 ccm fassenden Rohre, welches auf das umgebogene Ende einer kalibrierten Kapillarröhre genau aufgeschliffen war. Schiff erklärte, dass es nicht möglich sei, die kristallisierte Masse vakuolenfrei zu erhalten, und er kam zum Schluss, dass es überhaupt unmöglich sei, nach einer Dilatometermethode die Volumenänderung beim Schmelzen genau zu bestimmen.

[1]) Lieb. Ann. **93**, 129 (1855).

[2]) Lieb. Ann. **223**, 247 (1883).

In Ermangelung einer anderen Methode haben spätere Forscher trotz der Ablehnung seitens Schiffs wieder auf die Dilatometermethode zurückgegriffen und durch sehr vorsichtige Handhabung der Methode es erreicht, übereinstimmende Werte zu erhalten.

O. Pettersson[1]) verstand es, die von ihm untersuchte Essigsäure und Ameisensäure luftfrei in ein verbessertes Dilatometer einzuführen und die kristallisierte Masse von der Glaswand durch eine Schicht Quecksilber zu trennen, so dass er bei Temperatursteigerung und Temperaturverminderung dieselben Volumenwerte erhielt.

Ferche[2]) bestimmte das Volumen des kristallisierten Benzols beim Schmelzpunkt in der Weise, dass er in seinem Dilatometer, welches nur Benzol enthielt, dasselbe langsam von unten nach oben frieren liess, so dass das kristallisierte Benzol das Dilatometer als eine vollkommene Masse erfüllte.

Auch M. Töpler[3]) hat bei Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen von Metallen und anderen Elementen besonders darauf geachtet, die Kristallisation in den seinen Versuchsbedingungen angepassten Dilatometerformen von unten nach oben vorgehen zu lassen, um die Bildung von Vakuolen möglichst zu vermeiden.

Auch Heydweiller[4]) gelang es, mit Hilfe eines besonders erdachten Füllverfahrens mit dem von ihm benutzten Dilatometer gute Resultate zu erzielen.

Batelli und Palazzo[5]) haben die Dichteänderungen bei der Schmelzung durch Wägungen der zu untersuchenden Substanz, die sich in einem Rohre, umgeben von Wasser, befand, bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, gesucht. Diese Methode bietet keinerlei besonderen Vorteile gegenüber der dilatometrischen und ist nur dann anzuwenden, wenn sowohl der Stoff in der Flüssigkeit, in der hydrostatische Wägungen vorgenommen sind, unlöslich ist, als auch diese Flüssigkeit sich in dem zu untersuchenden Stoff nicht löst.

Bei höheren Drucken verschwinden die Schwierigkeiten, welche durch Vakuolenbildung bedingt werden. Man kann unter höherem Druck die Flüssigkeit unter Quecksilberabschluss kristallisieren lassen und das Volumen des Stoffes im kristallisierten und flüssigen Zustande bestimmen.

Karl Barus[6]) bestimmte für verschiedene Temperaturen die Volumen-

---

[1]) Erdmanns Journ. f. prakt. Chemie **132**, 164 (1881).

[2]) Wied. Ann. **44**, 265 (1891).

[3]) Wied. Ann. **53**, 343 (1894).

[4]) Wied. Ann. **61**, 526 (1897).

[5]) Atti d. R. Accad. dei Lincei (4) **1**, **1**, 283 (1885).

[6]) „Kristalliseren u. Schmelzen", S. 191.

isothermen des Naphtalins, und G. Tammann hat für mehrere Stoffe die Abhängigkeit der Volumenänderungen beim Schmelzen in Zustandspunkten der Schmelzkurven bis zu Drucken von 2500 kg verfolgt. Die Methode von Tammann bestand darin, durch Verschiebung eines Kolbens von bekanntem Querschnitt den vollständig kristallisierten Stoff zu schmelzen, dessen Temperatur und Druck, die anfangs im kristallisierten Stoff herrschten, wieder herzustellen und die Kolbenverschiebungen zu bestimmen[1]). Durch Extrapolation von den so bestimmten Volumenänderungen auf den Druck 1 kg pro 1 qcm erhält man Werte, die mit den von anderen Experimentatoren beim Druck $p = 1$ kg bestimmten gut übereinstimmen.

Über die Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen können ausser der Vakuolenbildung in der kristallisierten Masse noch Beimengungen fremder Stoffe von grösstem Einfluss sein.

Auf diesen Einfluss haben O. Pettersson[2]) und G. Tammann[3]) hingewiesen. Der Darstellung des letzteren folgend, können wir an der Fig. 1 den Einfluss von Beimengungen auf die Volumenänderung beim Schmelzen verfolgen. Die Isobare (1, 1, 1) bezieht sich auf einen reinen Stoff. Durch Beimengungen wird die Temperatur des Endes der Schmelzung etwas erniedrigt, die Temperatur des Beginns der Schmelzung wird aber, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, sehr viel stärker erniedrigt. Dadurch ist, wenn man bei der Temperatur T_x das Volumen des kristallisierten Stoffes bestimmt, ein Teil des kristallisierten Stoffes schon geschmolzen, und man bekommt infolgedessen eine erheblich geringere Volumenänderung beim Schmelzen, als wenn man das Volumen des kristallisierten Stoffes bei einer Temperatur bestimmt, die tiefer als T_x liegt.

Fig. 1.

Zur Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen habe ich auf Rat von Herrn Prof. Tammann zwei voneinander unabhängige Wege eingeschlagen und dabei die beiden Hauptfehlerquellen solcher Bestimmungen, erstens die Vakuolenbildung, zweitens den Einfluss von

[1]) „Kristallisieren u. Schmelzen", S. 204.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) 24, 129, 293 (1881).

[3]) „Kristallisieren u. Schmelzen", 1903.

Beimengungen berücksichtigt und fast eliminiert. G. Tammann[1]) hat gefunden, dass, je näher die Badtemperatur bei dem Schmelzpunkt liegt, um so vakuolenfreier die sich aus der unterkühlten Schmelze bildende kristallisierte Masse ist. Diese Tatsache benutzend, habe ich die Kristallisation in Glasröhren vor sich gehen lassen, die Länge der kristallisierten Masse in Glasröhren bestimmt, darauf dieselbe geschmolzen und bei der Temperatur des Schmelzpunktes das Volumen der Schmelze bestimmt. Nach Anbringung einiger später genauer zu erörternder Korrektionen kann man auf diese Weise das Volumen der kristallisierten Masse und das Volumen der Flüssigkeit bei einer und derselben bestimmten Temperatur, die ihres Schmelzpunktes, ermitteln. Die Differenz dieser Volumina gibt die gesuchte Volumenänderung.

Auf diesem Wege kann die Fehlerquelle, bedingt durch Vakuolenbildung, beliebig verkleinert werden. Dieses Verfahren lässt aber die Ermittelung der Ausdehnungskoeffizienten des flüssigen und festen Stoffes nicht zu. Daher wurde erstens die Wärmeausdehnung des zu untersuchenden Stoffes im flüssigen Zustande nach der Dilatometermethode ermittelt, und dann für den kristallisierten Stoff bei verschiedenen Temperaturen nach der Schwebemethode das Volumen desselben an kleinen Kristallfragmenten bestimmt. In dieser Weise wurden die Isobaren des Kristalles und der Flüssigkeit für ein Temperaturintervall von etwa 20 bis 30° ober- und unterhalb des Schmelzpunktes bestimmt. Stellt man diese Bestimmungen graphisch dar, so ist es leicht, für die Temperatur der Schmelze die Differenz der Volumina der Schmelze und des Kristalles zu ermitteln.

Experimenteller Teil.

a) Direkte Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen.

Zur Herstellung einer möglichst vakuolenfreien, ein Glasrohr möglichst gleichmässig erfüllenden Kristallmasse wurde der zu untersuchende Stoff in Glasröhren geschmolzen und langsam in einem Thermostaten, dessen Temperatur nur einige Zehntelgrade — 0·2 bis 0·25° — unterhalb des betreffenden Schmelzpunktes lag, kristallisieren lassen. Der so erhaltene Kristallfaden füllte die Röhre gleichmässig und vollständig aus, und es traten in demselben nur selten Vakuolen oder Luftbläschen auf. Das von der kristallisierten Masse in der Röhre eingenommene Volumen konnte jetzt durch eine Längenmessung ermittelt werden, womit ein sicherer Punkt der Volumenisobaren in unmittelbarer Nähe

[1]) „Kristallisieren u. Schmelzen", 1903.

der Schmelzpunktsordinate gefunden war. Ein weiterer fester Punkt der Volumenisobare für flüssig nahe oberhalb der Schmelzpunktsordinate wurde ebenfalls durch Längenmessung festgelegt, indem man die Röhren mit dem in ihr befindlichen Kristall in ein Bad senkte, welches eine Temperatur hatte, so dass der kristallisierte Stoff eben zum Schmelzen gebracht werden konnte. Nach weiterer Erlangung von Punkten der Volumenisobaren für fest und flüssig mittels der Schwebemethode, bzw. des Dilatometers konnten die Ausdehnungskoeffizienten für fest und flüssig bestimmt werden, mit Hilfe deren man auf dem Wege der Rechnung den wahren gesuchten Volumensprung beim Schmelzpunkt erhält.

b) Anordnung und Ausführung der Versuche für direkte Messung des Δv-Wertes.

Nach der Reinigung der Röhren wurden diese kalibriert, an einem Ende zu einer feinen, offenen Spitze ausgezogen und darauf, zwecks Füllung mit dem Stoff, in ein zweites, grösseres, mit Wasser gefülltes Rohr gesteckt (Fig. 2), das an beiden Enden durch Stopfen verschlossen war.

Die Temperatur des Wassers lag 15 bis 20° höher als der Schmelzpunkt des betreffenden Stoffes. Nachdem der geschmolzene Stoff in die Röhre (a) gesaugt war, wurde die etwas herausragende Spitze (b) abgeschmolzen und von hier aus die Kristallisation durch Abkühlen eingeleitet. Der so in der Spitze gebildete Kristall beträgt höchstens 0·01 von der Gesamtstoffmenge in der Röhre. Darauf wurde die Röhre schnell in ein Wasserbad gesenkt, dessen Temperatur mittels eines Thermoregulators so reguliert werden konnte, dass sie für jede gewünschte Temperaturhöhe innerhalb einer Schwankung von 0·1° sich konstant hielt. Die Kristallisation wurde in den meisten Fällen bei einem Temperaturgrade, der höchstens 0·2 bis 0·25° unterhalb des Schmelzpunktes des gerade vorliegenden Stoffes lag, vor sich gehen gelassen. Zur Beobachtung des Fortschreitens der Kristallisation in der Röhre waren an dem Thermostaten zwei gegenüberstehende Glasscheiben angebracht. Gleiche Temperatur in allen Höhenschichten des Wassers wurde durch einen mittels Heissluftmotors angetriebenen Rührer geschaffen. Die Dauer der Kristallisation betrug, je nach Eigenart des Stoffes, zwei bis acht Tage.

Korkstopfen
Glasröhre von etwa 25 m/m Durchmesser.
Versuchsrohr a
Gummistopfen
b

Fig. 2.

Durch besondere Versuche wurde eindeutig festgestellt, dass zur Erlangung einwandfreier Kristalle über einen gewissen Röhrendurchmesser nicht hinausgegangen werden durfte, und zwar bis zu einer Höchstweite von 1·5 mm. Grössere Röhrenweiten begünstigten die Vakuolenbildung bei der Kristallisation und ergaben somit zu kleine Δv-Werte. Die Kristalle in den grossen Röhren bestehen nicht aus einem einzigen Kristallfaden, wie es bei Röhren mit kleinem Durchmesser der Fall ist, sondern es bilden sich Einzelkristalle aus, die unregelmässig gelagert und nicht zur Rohrachse orientiert sind. Für die Röhren von etwa 10 mm Durchmesser und für die Stoffe Naphtalin, Benzophenon, Phosphorsäure und Diphenylamin zeigten besonders angestellte Versuche, dass die hiermit gefundenen Δv-Werte um 15 bis 20% zu klein ausfielen. Dieser Fehler nahm mit kleiner werdendem Durchmesser ab, bis bei Weiten von 1·5 mm abwärts das spez. Volumen des Kristalles sich als unabhängig vom Röhrendurchmesser erwies. Verwendet wurden daher Röhrenweiten von 1·5 mm abwärts. Da die mit flüssiger Substanz gefüllten Röhren nicht alle gleichmässig, d. h. frei von eingeschlossenen Luftblasen, kristallisieren, so wurde für jeden Versuch eine ganze Anzahl von Röhren, zehn bis zwölf, vorbereitet. Unter diesen wurde eine besondere Auslese dadurch getroffen, dass die Kristallfäden der verschiedenen Röhren unter dem Mikroskop auf Vakuolenbildung und Lufteinschlüsse untersucht wurden.

Ein weiterer Vorzug der kleineren Kaliber besteht noch darin, dass in Röhren engeren Kalibers selbsttätig eine Abscheidung von Beimengungen erfolgt. Diese Beimengungen sammeln sich in Form einer mehr oder weniger konzentrierten Lösung im oberen Teil der Röhre an, von wo sie mittels einer Saugpipette entfernt werden können. Hierzu sei bemerkt, dass diese sich oben in der Röhre abgesetzte Schicht von Beimengungen oft anders gefärbt als der reine Stoff, häufig aber auch getrübt war. Die Ansammlung der Beimengungen in den oberen flüssig gebliebenen Schichten nimmt mit dem Grösserwerden des Durchmessers ab und konnte von 5 mm ab aufwärts nicht mehr beobachtet werden. Diese Ansammlung erfolgt um so sicherer, je näher mit der Badtemperatur an den Schmelzpunkt herangegangen wird, also je kleiner die Kristallisationsgeschwindigkeit ist. Betrug die durch Beimengungen verursachte Schmelzpunktserniedrigung 2 bis 2·5°, so konnte bei einer Röhrenweite von 1 mm die Badtemperatur nach einmaliger Kristallisation um 1·5°, nach zweimaliger um 0·5 bis 0·7° und schliesslich nach der dritten Kristallisation um 0·15 bis 0·2° gesteigert werden.

Nach vollendeter Kristallisation wurde das Volumen des Kristalles

in der Weise bestimmt, dass die kraterförmige Kristalloberfläche zuerst mit einem an seinem Ende plan abgeschliffenen, erwärmten Kupferdraht geebnet, und dann ihr Stand auf der in Millimeter geteilten Röhre bis auf 0·1 mm abgelesen wurde. Darauf wurde die Röhre mit diesem Kristallfaden, zwecks Bestimmung des Volumens im flüssigen Zustande, in ein Bad gesenkt, dessen Temperatur etwa 1° höher lag als der jeweilige Schmelzpunkt des Präparates. Der Meniskus des flüssigen Stoffes wurde auch hier an der Röhrenteilung auf 0·1 mm abgelesen. Nunmehr erfolgte die Auswertung der den beiden Teilstrichen zugehörigen Volumina für kristallisiert und flüssig mittels Quecksilbers. Da die Auswertung durch Quecksilber bei Zimmertemperatur erfolgte, während die Volumina des Kristalles und seiner Schmelze beim Schmelzpunkt bestimmt werden, so ist in beiden Fällen für die Glasdilatation der Wert $\alpha(t_b - t_z)$ hinzuzufügen, wo α den Ausdehnungskoeffizient des Glases, t_b und t_z die Badtemperatur, bzw. die Zimmertemperatur bedeuten. Damit sind erhalten die beiden Volumina für kristallisiert und flüssig, und zwar einmal für die Temperatur des Bades während der Kristallisation und zum andern für die Temperatur des Bades beim Schmelzen des Kristalles. Zur Erlangung der beiden Volumenwerte für den Schmelzpunkt selbst ist jetzt im Sinne einer Extrapolation den vorhin erwähnten Volumina hinzuzuzählen der Wert $a(t_s - t_b)$, bzw. abzuziehen $a_1(t_{b_1} - t_s)$. Darin bedeuten: a und a_1 die Ausdehnungen des kristallisierten, bzw. flüssigen Stoffes, bezogen auf 1 g, t_b die Temperatur des Bades während der Kristallisation, t_{b_1} die Temperatur des Bades beim Schmelzen und t_s die Schmelztemperatur.

Bestimmung der Volumenisobare des festen Stoffes.

Ein Punkt der Volumenisobare des kristallisierten Stoffes in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes ist bereits festgelegt worden. Ausser diesem wurden noch zwei bis drei weitere Punkte bestimmt, bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes. Als Methode hierfür wurde, wie bereits früher erwähnt, die Schwebemethode benutzt, deren Prinzip darin besteht, eine flüssige Mischung herzustellen, deren spez. Gewicht sich so variieren lässt, dass ein hineingebrachter Kristall in der Flüssigkeit eben schwebt. Mit der Bestimmung des spez. Gewichtes der Flüssigkeit, was mittels der Mohrschen Wage geschieht, ist auch das spez. Gewicht und damit weiter auch das spez. Volumen des Kristalles im Augenblick des Schwebens ermittelt.

Wegen der Nichtlöslichkeit der meisten Stoffe in Wasser konnte dieses in den meisten Fällen als Schwimmflüssigkeit benutzt werden.

Das spez. Gewicht des Wassers wurde variiert durch Zusatz von $CaCl_2$. Für im Wasser lösliche Stoffe wurde als Schwebeflüssigkeit Methylenjodid verwendet, dessen spez. Gewicht durch Hinzufügung von Benzol entsprechend variiert wurde. Nur für die Stoffe, die auch in dieser Lösung löslich waren, wurde die Dilatometermethode herangezogen.

Bei Verwendung von Benzol als Mischungskomponente ist zu beachten, dass dieses leicht verdunstet. Mit der schnellen Verdunstung nimmt das spez. Gewicht der Schwebeflüssigkeit zu, so dass ein Kristall, der anfänglich nicht zu schweben vermochte, bald zum Schweben kommt. In diesem Augenblick bringt man die bis dahin nur ungefähr eingestellte Mohrsche Wage zum vollen Ausgleich, indem ein noch fehlendes Gewichtsstück hinzugefügt wird. Damit ist das spez. Gewicht der Lösung und das des zu untersuchenden Kristalles bestimmt. Zur Erreichung einer grösseren Genauigkeit ist es nötig, für je eine Bestimmung drei Wägungen zu machen, derart, dass einmal bestimmt wird bei langsam sinkendem Kristall — also bei einer Lösung, deren Konzentration zu klein ist —, darauf bei gerade aufsteigendem Kristall — also bei einer etwas zu hoch liegenden Konzentration. Ein dritter Punkt wird bestimmt, während der Kristall gerade schwebt. Das Resultat wurde nur dann für brauchbar angesehen, wenn die drei erhaltenen Zahlen in der dritten Dezimale um eine Stelle vom Mittelwert abwichen.

Die üblichen Korrektionen für die Ausdehnung des Senkels mit der Temperatur wurden angebracht.

Fig. 3.

Bestimmung der Volumenisobare des flüssigen Stoffes.

Diese wurde mittels Dilatometers bestimmt (Fig. 3). Vor dem Gebrauch wurde dasselbe gewogen und sein Volumen bis zu den einzelnen Teilstrichen der vorher kalibrierten Kapillarröhre mittels Quecksilberauswägung bestimmt.

Zur Füllung mit dem Stoff wurden zunächst beide Schenkel ganz mit Quecksilber gefüllt und dieses mittels einer Wasserstrahlpumpe von Luftblasen befreit. In den Trichter bei *c* wurde darauf der flüssige Stoff gegossen, der den kalibrierten Schenkel nach und nach in dem Masse ausfüllte, wie durch Schiefneigen des Apparates aus dem anderen Schenkel das Quecksilber ausfloss. Zur Vermeidung des Abschmelzens des Schenkels *b* wurde ein Hahn *h* angebracht, oberhalb dessen sich

etwas Quecksilber befand, welches einerseits dazu diente, um den Hahn gegen Luftzutritt von aussen abzuschliessen, und anderseits, um eine Berührung des Stoffes mit dem Hahnfett zu verhindern. Das Dilatometer wurde danach in ein Wasserbad gesenkt, wobei durch Anbringung eines Rührers für Gleichmässigkeit der Temperatur innerhalb des Bades gesorgt wurde. Sollte nun bei einer bestimmten Temperatur eine Ablesung gemacht werden, so wurde durch Regulierung der Flamme unter dem Bade die Badtemperatur für den Augenblick der Ablesung konstant gehalten. Um den Einfluss der Temperaturänderung während des Ablesens aufzuheben, wurde bei auf- und absteigender Temperatur abgelesen und hieraus der Mittelwert genommen, dem gegenüber die beiden Ablesungen um höchstens 0·06° schwankten. Der angenommene Mittelwert für die Ausdehnung weicht von den am meisten ausfallenden Werten um höchstens zwei bis drei Stellen der vierten Dezimale ab.

Bestimmung des Δv-Wertes auf dem Wege der graphischen Extrapolation der Volumenisobaren des flüssigen und festen Stoffes bis zur Schmelzpunktsordinate.

Stellt man die spez. Volumina der kristallisierten Stoffe, die nach der Schwebemethode bestimmt waren, und die spez. Volumina der Schmelzen graphisch in Abhängigkeit von der Temperatur dar, so kann man durch die Punkte, welche die spez. Volumina des kristallisierten und flüssigen Stoffes darstellen, je zwei Gerade legen. Errichtet man dann im Schmelzpunkte eine Senkrechte, so ist die Differenz der spez. Volumina des flüssigen und kristallisierten Stoffes auf dieser Senkrechten gleich dem Δv-Werte im Schmelzpunkt des Stoffes. Die nach diesem Verfahren ermittelten Δv-Werte habe ich im folgenden mit dem auf dem zuerst beschriebenen Wege ermittelten verglichen. Man findet diese Werte in Tabelle 2 nebst ihren prozentischen Differenzen. Das Mittel aus diesen prozentischen Differenzen, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen, ergibt sich zu 1·14% unter Ausschaltung der beiden Δv-Werte für Äthylencyanid und Triphenylmethan, bei denen die Differenzen mehr als 3% betragen. Mit Rücksicht auf das Vorzeichen ergibt sich eine mittlere Abweichung von 0·2%. Es ist also die Summe aller Differenzen der beiden vollständig unabhängig voneinander bestimmten Δv-Werte verschwindend gering. Hiermit ist wohl erwiesen, dass bis auf eine mittlere Abweichung von etwa 1% die beiden voneinander unabhängig bestimmten Werte miteinander übereinstimmen.

Die Bestimmung nach der zweiten Methode, welche nur die Kenntnis der Isobaren des kristallisierten und flüssigen Stoffes fordert, ist be-

deutend leichter und schneller auszuführen als die Methode der direkten Messung, welche, wenn sie einwandsfrei bei gewöhnlichem Druck ausgeführt werden soll, nur nach langsamer Kristallisation die Volumendifferenzen richtig zu bestimmen gestattet, da nur nach langsamer Kristallisation, die dementsprechend zeitraubend ist, es gelingt, Kristallfäden genügend homogen, ohne Vakuolen, herzustellen.

Jedenfalls glaube ich gezeigt zu haben, dass man auch auf einem experimentell bequem auszuführenden Wege durch Festlegung der Volumenisobaren des kristallisierten und flüssigen Stoffes zu Bestimmungen der Volumenänderung beim Schmelzen gelangen kann, die sich von der direkt ermittelten Volumenänderung nur um etwa 1% unterscheiden.

Ausführung der Berechnung eines Δv-Wertes.

Zur Berechnung des Δv-Wertes soll ein Zahlenbeispiel durchgerechnet werden für eine 1·02 mm weite Glasröhre, die einen nach der vorliegenden Methode erhaltenen Kristallfaden von Phenanthren eingeschlossen enthält. Als erste Bestimmung erfolgt auf der kalibrierten Röhre die Ablesung des Standes der geebneten Kristalloberfläche zu 5·7 mm, bei einer Temperatur, die gleich der Badtemperatur während des Kristallisierens ist. Der eingeschlossene Kristall wird darauf bei einer Temperatur, die etwa 1° höher liegt als der Schmelzpunkt des betreffenden Stoffes, geschmolzen und für den Flüssigkeitsstand in der Röhre der Teilstrich 28·4 abgelesen. Damit ist das Volumen für kristallisiert und flüssig festgelegt.

Das Gewicht des Stoffes ergibt sich durch die Wägung:

Röhre + Stoff	=	7·3937 g
Röhre allein	=	7·1801 g
Stoffgewicht	=	0·2136 g

Fig. 4.

Zwecks Entfernung des Stoffes aus der Röhre wurde letztere in Höhe des Querschnittes a—a_1 (Fig. 4) zerschnitten und zur Auswertung der beiden Volumina für kristallisiert und flüssig später mit Wasserglas wieder zusammengekittet (Fig. 4).

Die Dicke der Kittschicht ist eine so minimale — sie dürfte nach Schätzung höchstens $^1/_{20}$ mm betragen —, dass sie ohne Einfluss auf die beiden Volumenwerte bleibt. Das Volumen für kristallisiert wird bestimmt, indem die Röhre mit Quecksilber so weit gefüllt wird, dass die ebene Fläche des Meniskus sich in den Teilstrich 5·7 gerade einstellt. Subtrahiert man nach Feststellung des Quecksilbergewichtes von diesem das Gewicht

des Meniskus, welches nach der Formel: $V = \frac{\pi h}{6}(3r^2 + h^2)$ gefunden wird, und worin bedeutet: h die Höhe und r den Radius des Meniskus, s das spez. Gewicht des Quecksilbers, so erhält man, nach Division des Differenzgewichtes durch das spez. Gewicht des Quecksilbers, das Volumen der Röhre bis zu dem bezeichneten Teilstrich.

Es wurde gefunden:

Gesamtgewicht des Hg	= 2·5792 g	
Gewicht des Meniskus	= 0·0035 g	
Differenz	= 2·5757 g	= 0·1901 ccm.

Addiert man zu diesem Volumen — 0·1901 — den Wertfür die Glasdilatation: $\alpha(t_b - t_z) = 0{\cdot}0003$ ccm — wo α den Glasausdehnungskoeffizienten, t_b die Temperatur des Bades während der Kristallisation und t_z die Zimmertemperatur bedeuten —, und ferner den Wert $a\,(t_b - t_0) = 0{\cdot}0001$ ccm — worin bedeutet: a die Ausdehnung für kristallisiert, bezogen auf 1 g, t_b die Kristallisationstemperatur und t_0 die Schmelztemperatur —, so ergibt sich als Endvolumen der Wert 0·1905 ccm, d. h. das Volumen, welches der Kristall nach Beendigung der Kristallisation und bei der Badtemperatur einnimmt.

Die Bestimmung des Volumens für den flüssigen Stoff beim Schmelzpunkt erfolgt in gleicher Weise. Für das Gewicht des Quecksilbers, das den Raum des flüssigen Stoffes einnimmt, wurde gefunden: 2·8230 g = 0·2083 ccm.

Zur Erlangung des endgültigen Volumens muss auch hier für die Glasdilatation das Volumen $\alpha(t_b - t_z) = 0{\cdot}0003$ ccm hinzugezählt und das Volumen $a_1(t_b - t_0) = 0{\cdot}0008$ ccm in Abzug gebracht werden. In beiden Ausdrücken bezeichnen α und a_1 die Ausdehnungskoeffizienten für Glas und die Ausdehnung für den flüssigen Stoff, t_b die Temperatur des Schmelzbades, t_z die Zimmertemperatur und t_0 die Schmelztemperatur.

Als Endvolumen ergibt sich somit 0·2078 ccm.

Dividiert man die Differenz der beiden Volumina für kristallisiert und flüssig — 0·2078 und 0·1905 — durch das Stoffgewicht 0·2136 g, so erhält man das Δv für 1 g; in diesem Falle 0·0809 ccm.

Betreffs der Fehler, die bei der Bestimmung von Δv auftreten können, ergibt sich folgendes. Selbst in Röhren, die möglichst vollständig mit dem kristallisierten Stoff ausgefüllt waren, fanden sich mikroskopisch kleine Luftbläschen, deren gesamtes Volumen auf etwa 0·1 mm mal der Grundfläche des betreffenden Rohres zu schätzen ist. Durch eine solche Vakuole oder Luftblase wird der Δv-Wert um etwa

0·06 % verringert. Dieser Fehler ist also von der Grösse des Ablesungsfehlers, der auf höchstens 0·1 mm zu schätzen ist. Schliesslich wird das Volumen des Kristalles von noch einem weiteren Fehler betroffen, der eine Folge der Temperaturschwankung des Bades ist. Da die Temperaturschwankung nicht mehr als 0·1° beträgt, so bestimmt sich dieser Fehler zu etwa 0·2 %.

Der Gesamtfehler der Δv-Bestimmung bewegt sich wohl innerhalb 0·5 bis 0·7 %.

Bestimmungen, deren Abweichungen das Mittel dieser Grenze überschritten, wurden verworfen.

Über die Schmelzpunkte der Präparate und über die Geschwindigkeit der Kristallisation bei Ausführung der Versuche.

Nachdem der Schmelzpunkt des Präparates mittels Beobachtung im Schmelzröhrchen bestimmt worden war, wurde der Stoff in der Versuchsröhre kristallisiert. Schied sich hierbei im oberen Teile des Rohres aus dem Präparat eine anders gefärbte oder auch getrübte Schicht aus, die bei der betreffenden Badtemperatur nicht kristallisierte, so wurde sie möglichst vollständig entfernt und für den verbleibenden Rest der Schmelzpunkt abermals im Schmelzröhrchen bestimmt. Gewöhnlich genügten zwei solcher langsamen Umkristallisationen, um für den Schmelzpunkt einen unveränderlichen Wert zu erhalten. Wenn die Flüssigkeitsfäden der Versuchsröhren auch in ihrem oberen Teil vollständig kristallisierten, ohne Bildung von gefärbten oder getrübten Schichten, dann ist darauf in folgender Tabelle durch das Zeichen 0 hingewiesen. Bei diesen Stoffen änderte sich dementsprechend die Temperatur des Schmelzpunktes bereits nach der ersten langsamen Kristallisation nicht mehr. Bei den hygroskopischen Präparaten, Äthylencyanid und Acetamid, vollzog sich die langsame Kristallisation in zugeschmolzenen Röhren. In allen Fällen lag die Temperatur der endgültigen letzten Kristallisation 0·2 bis 0·25° unterhalb des zuletzt bestimmten Schmelzpunktes des betreffenden Präparates; die Dauer der Kristallisation schwankte zwischen 48 und 200 Stunden.

In der nachstehenden Tabelle I sind alle untersuchten Präparate aufgeführt und ferner für dieselben angegeben die Schmelzpunkte vor der ersten langsamen Kristallisation und den weiter folgenden Kristallisationen, die Badtemperatur während der endgültigen Kristallisation und die Dauer der letztern, ausserdem die Länge der Kristallsäule in der Röhre, ausgedrückt in Millimetern. Die beiden letzten Rubriken enthalten schliesslich Angaben über die ausgeführten langsamen Kristal-

Tabelle I.

	Stoff	Schmelzpunkt vor der ersten Kristallisation	Schmelzpunkt nach der ersten Kristallisation	Schmelzpunkt nach der zweiten Kristallisation	Schmelzpunkt nach der dritten Kristallisation	Badtemperatur während der endgültigen Kristallisation	Dauer der Kristallisation (in Stunden)	Länge der Kristallsäule in der Röhre (in mm)	Anzahl der zur Ausscheidung nötigen Kristallisationen	Temperatur, bei der der unterkühlte flüssige Stoff spontan kristallisierte
1.	Acetamid	78·13	79·94	80·84	81·54	81·3	48	219	3	38
2.	Äthylencyanid	49·52	52·45	53·42	53·71	53·6	80—85	194	3	38—40
3.	Anethol	22·30	22·32	22·32	22·32	22·1	200	233	0	unter 0
4.	Betol	90·10	91·89	92·76	93·11	92·9	120	224	3	16
5.	Benzophenon	47·72	48·05	48·05	48·05	47·9	90—100	238	1	9
6.	Benzylanilin	32·01	34·24	35·46	35·75	35·5	190	242	3	unter 0
7.	Bromtoluol	26·58	26·59	26·59	26·59	26·4	95—100	211	0	12
8.	Chloranilin	67·75	69·10	69·32	69·32	69·1	95	229	2	61
9.	Dibenzyl	49·81	51·52	51·97	52·21	52·0	72	242	3	30
10.	Diphenyl	69·13	69·85	69·85	69·85	69·6	75—80	215	1	62
11.	Dichlorbenzol	51·40	52·22	52·52	52·52	52·3	60—65	217	1	49
12.	Dibrombenzol	83·60	84·61	84·93	84·93	84·7	72	234	2	67
13.	Dinitrotoluol	67·00	68·78	69·68	70·03	69·8	75	215	2	55
14.	Diphenylmethan	24·81	26·42	26·84	27·04	26·8	85	235	3	unter 0
15.	Dinitrobenzol	88·00	89·62	89·80	89·80	89·6	85—90	228	2	83
16.	Diphenylamin	50·87	52·74	53·39	53·61	53·4	40—45	221	3	20
17.	Jodtoluol	32·80	33·72	33·90	33·90	33·7	70—75	206	3	28
18.	Naphtalin	80·17	80·15	80·15	80·15	79·9	50—55	223	0	65
19.	Nitronaphtalin	54·85	55·87	55·87	55·87	55·6	60	198	1	12
20.	Oxals. Methyl	51·40	51·45	51·45	51·45	51·2	70—75	221	0	50
21.	Phenol	38·42	39·61	39·89	39·88	39·7	120	212	2	30
22.	Phenanthren	95·50	95·57	95·57	95·57	95·4	75—80	248	0	0
23.	Phenylessigsäure	75·51	76·89	76·89	76·89	76·7	95	227	1	50
24.	Phosphorsäure	36·12	37·84	38·21	38·42	38·2	190	214	3	unter 0
25.	*p*-Toluidin	36·34	37·92	38·46	38·73	38·5	95	104	3	15
26.	*p*-Xylol	14·42	15·97	15·97	15·97	15·7	55—60	220	1	unter 0
27.	*s*-Trinitrotoluol	78·50	78·47	78·47	78·47	78·3	65—70	215	0	50
28.	Triphenylmethan	89·00	91·55	92·37	92·84	92·6	70—75	242	3	68
29.	Urethan	47·50	48·31	48·51	48·51	48·3	55—60	227	2	43
30.	Veratrol	22·31	22·34	22·34	22·34	22·1	140	231	0	10—12
31.	Zimts. Methyl	34·11	35·29	35·94	35·94	35·7	48—50	204	2	10

lisationen betreffs Entfernung aller Beimengungen, sowie die Temperatur, bei der die Schmelze während einer langsamen Abkühlung spontan kristallisierte. Die letztern Beobachtungen wurden mit einer Flüssigkeitsmenge von 5 bis 7 g mit dem früher beschriebenen Dilatometer ausgeführt. Die angegebenen Schmelztemperaturen beziehen sich auf die Skala der physikalisch-technischen Reichsanstalt.

Die einzelnen Versuchsergebnisse.

Die von mir auf zwei verschiedenen, dem direkten und graphischen Wege gefundenen Δv-Werte, Δv_k und $\Delta v_{gr.}$, in ccm pro 1 g, finden sich mit den zugehörigen Temperaturen der Schmelzpunkte t_0 in Tabelle II

zusammengestellt. Die Werte Δv_k sind Mittelwerte aus Einzelbeobachtungen. Daneben sind die mittleren Abweichungen vom Mittelwert der einzelnen Bestimmungen aufgeführt und weiter in Rubrik 6 die prozentischen Abweichungen zwischen Δv_k und $\Delta v_{gr.}$ angegeben. Ferner gibt die Tabelle die Ausdehnungen für den kristallisierten und flüssigen Zustand wieder. Alle Werte sind auf 1 g des Stoffes bezogen.

Tabelle II.

Stoff	t_0	Δv_k	Mittlere Abweichung vom Mittel	$\Delta v_g.$	Abweichung in %	$\frac{d_p v'}{dT} \cdot 10^{-6}$	$\frac{d_p v''}{dT} \cdot 10^{-6}$
1. Acetamid	81·5	0·1491	+ 0·0003	0·1520	+ 1·9	1202	781
2. Äthylencyanid	53·7	0·0471	+ 0·0005	0·0498	+ 5·6	940	795
3. Anethol	22·3	0·0794	+ 0·0004	0·0799	+ 0·9	939	696
4. Betol	93·1	0·0708	+ 0·00035	0·0710	+ 0·3	538	344
5. Benzophenon	48·1	0·0877	+ 0·0006	0·0870	— 0·8	759	290
6. Benzylanilin	35·8	0·0777	+ 0·0005	0·0755	— 2·4	768	497
7. Bromtoluol	26·6	0·0878	+ 0·0006	0·0890	+ 1·2	865	572
8. Chloranilin	69·3	0·0972	+ 0·0005	0·0960	— 1·1	807	531
9. Dibenzyl	52·2	0·0926	+ 0·00045	0·0920	— 0·6	854	552
10. Dichlorbenzol	52·5	0·1067	+ 0·0005	0·1085	+ 0·2	875	589
11. Diphenyl	69·8	0·1051	+ 0·0004	0·1042	— 0·8	935	623
12. Dibrombenzol	84·9	0·0763	+ 0·0005	0·0773	+ 1·2	576	362
13. Diphenylmethan	27·0	0·0891	+ 0·0005	0·0900	+ 1·2	785	498
14. Dinitrotoluol	70·0	0·0906	+ 0·0006	0·0900	— 0·6	767	519
15. Dinitrobenzol	89·8	0·0944	+ 0·0006	0·0930	— 1·5	862	603
16. Diphenylamin	53·6	0·0911	+ 0·0006	0·0900	— 1·2	828	545
17. Jodtoluol	33·9	0·0765	+ 0·0007	0·0750	— 2·0	680	428
18. Naphtalin	80·1	0·1456	+ 0·0005	0·1450	— 0·4	760	355
19. Nitronaphtalin	55·8	0·0883	+ 0·00065	0·0865	— 2·0	472	202
20. Oxals. Methyl	51·4	0·0813	+ 0·0006	0·0820	+ 0·9	1108	872
21. Phenol	39·9	0·0533	+ 0·0009	0·0538	+ 0·9	761	591
22. Phenanthren	95·6	0·0810	+ 0·0006	0·0805	— 0·6	661	441
23. Phenylessigsäure	76·9	0·0855	+ 0·0004	0·0835	— 2·4	748	501
24. Phosphorsäure	38·4	0·0802	+ 0·0004	0·0795	— 1·0	707	457
25. *p*-Toluidin	38·7	0·0879	+ 0·0006	0·0887	+ 0·9	651	354
26. *p*-Xylol	15·9	0·1961	+ 0·0006	0·1980	+ 1·0	1219	514
27. Trinitrotoluol	78·5	0·0874	+ 0·0006	0·0870	— 0·5	560	345
28. Triphenylmethan	92·8	0·0757	+ 0·0004	0·0730	— 3·6	626	397
29. Urethan	48·5	0·0576	+ 0·0004	0·0568	— 1·4	809	628
30. Veratrol	22·3	0·0781	+ 0·0005	0·0800	+ 2·4	973	724
31. Zimts. Methyl	35·9	0·0912	+ 0·0005	0·0912	+ 0·9	901	599

Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen aufgeführt. Es bedeutet hierin: d den Röhrendurchmesser, $\Delta v_k''$ und $\Delta v_{gr.}'$ den auf direktem, bzw. graphischem Wege gefundenen Volumensprung, bezogen auf 1 g, $v_{fl.}''$ und v_s die spez. Volumina für flüssig und kristallisiert und t die Beobachtungstemperatur.

Tabelle 1.

Acetamid ($t_0 = 81{\cdot}5^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·32	0·1493	0·1520	54·86	0·9983	15·45	0·8140
1·32	0·1495		58·02	1·0021	24·91	0·8207
0·57	0·1492		61·23	1·0051	29·13	0·8239
0·31	0·1486		66·35	1·0127	32·64	0·8266
			68·02	1·0141	36·07	0·8290
			71·22	1·0179		
			74·83	1·0222		
			78·02	1·0267		
			81·23	1·0297		
			85·23	1·0348		
			88·04	1·0382		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}1491$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}001202$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000781$$

Tabelle 2.

Äthylencyanid ($t_0 = 53{\cdot}7^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·01	0·0465	0·0498	43·66	1·0195	13·01	0·9510
1·01	0·0477		47·01	1·0233	24·10	0·9525
0·81	0·0470		50·61	1·0258	28·42	0·9629
0·42	0·0472		54·10	1·0290	33·54	0·9684
			57·51	1·0332		
			61·24	1·0357		
			62·74	1·0371		
			66·16	1·0403		
			69·21	1·0439		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0471$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000940$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000795$$

Tabelle 3.

Anethol ($t_0 = 22{\cdot}3^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·12	0·0791	0·0799	15·62	1·0046	5·60	0·9291
1·12	0·0789		19·01	1·0080	9·20	0·9335
0·49	0·0795		21·21	1·0099		
0·31	0·0800		22·40	1·0111		
			25·81	1·0144		
			28·43	1·0168		
			30·54	1·0187		
			31·85	1·0199		
			33·95	1·0218		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0794$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}000939$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000696$$

Tabelle 4.

Betol ($t_0 = 93{\cdot}1^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·25	0·0701	0·0710	55·06	0·8148	2·17	0·7333
1·25	0·0712		60·01	0·8175	10·55	0·7375
0·51	0·0711		64·05	0·8197	29·48	0·7427
0·27	0·0708		70·04	0·8231		
			75·01	0·8258		
			78·26	0·8275		
			80·46	0·8287		
			85·87	0·8315		
			89·07	0·8330		
			93·14	0·8354		
			96·15	0·8366		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0708$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}000538$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000344$$

Tabelle 5.

Benzophenon ($t_0 = 48{\cdot}1^\circ$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	$v_{s,l}$
10·02	0·0761	0·0870	39·93	0·9206	8·21	0·8270
5·17	0·0785		41·42	0·9217	11·61	0·8287
2·56	0·0801		45·32	0·9247	20·10	0·8313
1·71	0·0867		48·12	0·9268		
1·05	0·0886		51·52	0·9285		
0·52	0·0879		54·33	0·9296		
0·16	0·0876		57·42	0·9337		
			60·22	0·9358		
			64·12	0·9386		
			66·92	0·9399		
			70·32	0·9436		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0877$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000759$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000290$$

Tabelle 6.

Benzylanilin ($t_0 = 35{\cdot}8^\circ$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	$v_{s,l}$
1·23	0·0770	0·0755	15·89	0·9437	11·36	0·8569
1·23	0·0773		20·89	0·9475	19·89	0·8636
0·67	0·0786		23·40	0·9495	24·40	0·8658
0·31	0·0778		26·80	0·9521		
			30·01	0·9545		
			33·21	0·9569		
			35·34	0·9584		
			38·46	0·9610		
			41·03	0·9630		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0777$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000768$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000497$$

Tabelle 7.

Bromtoluol ($t_0 = 26{\cdot}6°$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
0·98	0·0870	0·0890	19·11	0·7082	12·17	0·6198
0·98	0·0874		22·72	0·7106	19·65	0·6241
0·74	0·0883		22·89	0·7126		
0·36	0·0885		25·41	0·7137		
			28·51	0·7165		
			30·62	0·7183		
			33·13	0·7203		
			36·24	0·7231		
			39·36	0·7257		
			40·42	0·7266		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0878$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}000365$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000572$$

Tabelle 8.

Chloranilin ($t_0 = 69{\cdot}3°$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·15	0·0965	0·0960	62·63	0·8181	0·24	0·6890
1·15	0·0976		64·17	0·8202	8·54	0·6938
0·51	0·0973		66·15	0·8213	26·47	0·7037
0·29	0·0975		67·61	0·8226		
			71·10	0·8253		
			72·60	0·8265		
			76·13	0·8290		
			80·35	0·8324		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0952$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}000807$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000531$$

Tabelle 9.

Dibenzyl ($t_0 = 52{\cdot}2^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·10	0·0921	0·0920	42·61	0·9528	3·85	0·8428
1·10	0·0922		46·79	0·9568	12·21	0·8467
0·59	0·0925		50·12	0·9596	16·00	0·8495
0·34	0·0936		52·21	0·9614		
			55·23	0·9642		
			58·63	0·9669		
			60·71	0·9686		
			62·32	0·9691		
			65·63	0·9725		
			68·83	0·9752		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0926$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000854$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000552$$

Tabelle 10.

Dichlorbenzol ($t_0 = 52{\cdot}5^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·12	0·1060	0·1085	44·31	0·7905	15·11	0·6793
1·12	0·1069		47·14	0·7930	23·40	0·6852
0·75	0·1069		51·46	0·7979	30·92	0·6886
0·41	0·1074		53·15	0·7993		
			55·24	0·8001		
			57·35	0·8019		
			60·76	0·8049		
			66·35	0·8089		
			68·45	0·8116		
			71·87	0·8146		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}1067$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000875$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000589$$

Tabelle 11.

Diphenyl ($t_0 = 69{\cdot}8^\circ$).

d	Δv_{kl}	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·13	0·1053	0·1042	58·56	0·9928	9·02	0·8597
1·13	0·1046		61·12	0·9954	19·05	0·8662
0·81	0·1058		62·61	0·9968	30·53	0·8731
0·72	0·1047		67·03	0·9998		
			70·52	1·0030		
			72·01	1·0054		
			75·03	1·0086		
			77·02	1·0099		
			79·53	1·0124		
			82·33	1·0150		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}1051$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}000935$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000623$$

Tabelle 12.

Dibrombenzol ($t_0 = 84{\cdot}9^\circ$).

d	Δv_{kl}	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·15	0·0736	0·0773	57·51	0·5252	18·61	0·4332
1·15	0·0769		61·01	0·5272	31·57	0·4379
0·54	0·0754		65·37	0·5296	39·58	0·4408
0·29	0·0774		70·61	0·5327		
			74·95	0·5353		
			81·07	0·5388		
			86·30	0·5429		
			88·01	0·5447		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0763$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}000576$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000362$$

Tabelle 13.

Diphenylmethan ($t_0 = 27.0^\circ$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·11	0·0885	0·0900	19·41	0·8281	10·18	0·7451
1·11	0·0897		21·07	0·8293	17·79	0·7500
0·93	0·0890		23·20	0·8308		
0·37	0·0893		25·01	0·8322		
			27·15	0·8345		
			29·27	0·8360		
			35·20	0·8408		
			37·43	0·8420		
			39·24	0·8438		
			43·59	0·8470		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0891$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000785$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000498$$

Tabelle 14.

Dinitrotoluol ($t_0 = 70.0^\circ$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·25	0·0897	0·0900	59·41	0·7493	13·89	0·6362
1·25	0·0905		61·51	0·7507	21·45	0·6411
0·59	0·0911		64·61	0·7531	30·40	0·6448
0·31	0·0911		66·75	0·7546		
			63·32	0·7517		
			66·53	0·7552		
			71·01	0·7579		
			74·11	0·7603		
			76·25	0·7619		
			80·31	0·7652		
			84·61	0·7684		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0906$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000767$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000519$$

Tabelle 15.

Dinitrobenzol ($t_0 = 89{\cdot}8^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·02	0·0936	0·0930	82·48	0·7167	0·20	0·5743
1·02	0·0951		84·41	0·7184	8·15	0·5791
0·51	0·0940		85·90	0·7207	22·50	0·5877
0·12	0·0949		87·81	0·7213		
			89·30	0·7226		
			92·51	0·7253		
			94·30	0·7269		
			96·41	0·7287		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0944$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000862$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000603$$

Tabelle 16.

Diphenylamin ($t_0 = 53{\cdot}6^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
10·01	0·0772	0·0900	43·71	0·9570	8·51	0·8501
5·24	0·0811		45·11	0·9584	17·01	0·8552
2·51	0·0867		47·71	0·9604	25·52	0·8558
1·11	0·0921		50·91	0·9630		
0·52	0·0908		53·10	0·9649		
0·25	0·0915		56·31	0·9677		
			60·52	0·9710		
			63·81	0·9737		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0911$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000828$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000545$$

Tabelle 17.

Jodtoluol ($t_0 = 33{\cdot}9^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·23	0·0761	0·0750	28·08	0·5785	5·45	0·4981
1·23	0·0764		30·26	0·5861	12·92	0·5024
0·54	0·0761		35·33	0·5835	21·64	0·5048
	0·0775		37·52	0·5851		
			41·03	0·5875		
			45·65	0·5900		
			50·67	0·5940		
			55·26	0·5971		
			57·65	0·5987		
			62·26	0·6018		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0765$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000680$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000428$$

Tabelle 18.

Naphtalin ($t_0 = 80{\cdot}1^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
10·01	0·1197	0·1450	66·71	1·0125	8·31	0·8483
5·24	0·1265		70·10	1·0152	15·71	0·8541
2·51	0·1337		72·61	1·0173	31·51	0·8565
1·53	0·1444		75·04	1·0191		
1·11	0·1450		77·35	1·0205		
0·52	0·1463		78·45	1·0214		
0·25	0·1467		84·55	1·0261		
			91·45	1·0314		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}1456$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000760$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000355$$

Tabelle 19.

Nitronaphtalin ($t_0 = 55{\cdot}8^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·10	0·0875	0·0865	38·91	0·8092	10·21	0·7192
0·85	0·0888		42·11	0·8105	18·02	0·7208
0·45	0·0880		46·00	0·8124	27·07	0·7228
0·21	0·0889		50·11	0·8142		
			56·41	0·8168		
			64·81	0·8212		
			68·31	0·8230		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0883$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000472$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000202$$

Tabelle 20.

Oxalsaures Methyl ($t_0 = 51{\cdot}4^{\circ}$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·11	0·0813	0·0820	50·52	0·8123	0·20	0·6873
1·11	0·0809		54·84	0·8172	12·39	0·6984
0·82	0·0809		56·35	0·8187	22·20	0·7065
0·51	0·0821		59·64	0·8224		
			61·13	0·8241		
			64·75	0·8281		
			69·07	0·8329		
			71·38	0·8353		
			73·63	0·8379		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0813$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}001108$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000872$$

Tabelle 21.

Phenol ($t_0 = 39{\cdot}9^\circ$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·04	0·0521	0·0538	27·51	0·9351	5·09	0·8718
1·04	0·0549		30·10	0·9375	11·46	0·8752
0·51	0·0531		33·50	0·9401	18·71	0·8792
0·51	0·0539		36·41	0·9423		
			39·93	0·9444		
			42·63	0·9466		
			46·72	0·9493		
			50·13	0·9522		
			53 83	0·9550		
			57·95	0·9581		
			60·67	0·9599		
			63·79	0·9626		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0533$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000761$$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000591$$

Tabelle 22.

Phenanthren ($t_0 = 95{\cdot}6^\circ$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·02	0·0809	0·0805	57·33	0·9356	19·46	0·8463
1·02	0·0816		60·83	0·9371	28·91	0·8509
0·51	0·0814		67·53	0·9416	47·12	0·8585
0·21	0·0801		71·62	0·9443		
			78·32	0·9488		
			81·82	0·9511		
			85·93	0·9539		
			89·43	0·9561		
			93·53	0·9599		
			97·03	0·9620		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0810$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000661$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000441$$

Tabelle 23.

Phenylessigsäure ($t_0 = 76{\cdot}9°$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·10	0·0850	0·0835	65·14	0·9178	11·51	0·8071
1·10	0·0861		68·42	0·9197	24·45	0·8133
0·76	0·0856		71·93	0·9225	36·95	0·8217
0·42	0·0853		73·64	0·9238		
			77·15	0·9265		
			79·15	0·9280		
			82·77	0·9307		
			86·28	0·9334		
			88·32	0·9351		
			90·03	0·9364		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0855$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000748$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000501$$

Tabelle 24.

Phosphorsäure ($t_0 = 38{\cdot}4°$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
10·02	0·0787	0·0795	31·14	0·5885	9·55	0·5001
5·14	0·0795		33·65	0·5896	17·15	0·5037
2·56	0·0799		36·85	0·5918	21·00	0·5055
1·71	0·0795		39·25	0·5935	25·12	0·5073
1·05	0·0807		41·75	0·5952	25·12	0·5073
1·05	0·0807		43·01	0·5961	31·45	0·5104
0·52	0·0802		43·01	0·5961		
			46·52	0·5978		
			47·24	0·5991		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0802$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000707$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000457$$

Tabelle 25.

p-Toluidin ($t_0 = 38{\cdot}7°$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
0·97	0·0868	0·0887	30·41	1·0415	12·01	0·9493
0·97	0·0883		33·75	1·0431	19·67	0·9520
0·71	0·0875		36·90	1·0451	29·03	0·9553
0·32	0·0884		39·04	1·0464		
			41·18	1·0477		
			44·32	1·0498		
			46·66	1·0515		
			49·15	1·0533		
			51·29	1·0551		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0879$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}000651$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000354$$

Tabelle 26.

p-Xylol ($t_0 = 15{\cdot}9°$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·21	0·1970	0·1980	11·81	1·1512	0·10	0·9528
0·87	0·1958		15·02	1·1555	8·59	0·9570
0·56	0·1955		17·23	1·1583		
			19·74	1·1620		
			21·25	1·1638		
			23·37	1·6664		
			26·58	1·1703		
			29·01	1·1721		
			31·00	1·1748		
			35·20	1·1797		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}1961$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}001219$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000514$$

Tabelle 27.

s-Trinitrotoluol ($t_0 = 78{\cdot}5°$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·23	0·0879	0·0870	58·83	0·7020	17·87	0·6034
1·23	0·0868		62·02	0·7042	26·28	0·6068
0·77	0·0872		66·21	0·7068	35·80	0·6107
0·45	0·0877		68·42	0·7081		
			72·61	0·7107		
			75·12	0·7122		
			77·61	0·7137		
			79·73	0·7150		
			83·02	0·7171		
			85·52	0·7186		
			89·44	0·7186		
			93·50	0·7236		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0874$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000560$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000345$$

Tabelle 28.

Triphenylmethan ($t_0 = 92{\cdot}8°$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·13	0·0763	0·0730	74·41	0·9852	12·85	0·8921
1·13	0·0760		77·75	0·9872	22·04	0·8953
0·91	0·0753		80·86	0·9887	37·34	0·9004
0·37	0·0755		83·95	0·9904		
			87·64	0·9923		
			91·98	0·9951		
			95·09	0·9968		
			96·78	0·9971		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0757$

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0{\cdot}000626$$

$$\frac{d_p v''}{dT} = 0{\cdot}000397$$

Tabelle 29.

Urethan ($t_0 = 48{\cdot}5°$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·01	0·0567	0·0568	44·37	0·9422	13·42	0·8659
1·01	0·0581		46·00	0·9440	21·76	0·8715
0·57	0·0574		47·96	0·9454	29·01	0·8756
0·38	0·0582		49·48	0·9466		
			50·98	0·9478		
			53·11	0·9495		
			55·28	0·9510		
			57·42	0·9528		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0576$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}000809$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000628$$

Tabelle 30.

Veratrol ($t_0 = 22{\cdot}3°$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·21	0·0774	0·0800	16·79	0·9150	6·49	0·8279
1·21	0·0779		20·04	0·9172	15·00	0·8343
0·94	0·0782		21·75	0·9181		
0·47	0·0789		22·91	0·9200		
			25·12	0·9230		
			26·83	0·9240		
			27·98	0·9260		
			30·29	0·9281		
			35·05	0·9326		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0781$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}000973$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000724$$

Tabelle 31.

Zimtsaures Methyl ($t_0 = 35{\cdot}9^0$).

d	Δv_k	$\Delta v_{gr.}$	t	$v_{fl.}$	t	v_s
1·11	0·0904	0·0912	19·86	0·9332	0·88	0·8350
1·11	0·0917		23·06	0·9360	11·59	0·8410
0·72	0·0910		26·18	0·9388	21·00	0·8470
0·51	0·0918		30·19	0·9424		
			33·31	0·9452		
			35·04	0·9471		
			39·16	0·9507		
			42·48	0·9538		
			45·69	0·9565		
			47·82	0·9584		

Mittel: $\Delta v_k = 0{\cdot}0912$

$$\frac{d_p v'}{d T} = 0{\cdot}000901$$

$$\frac{d_p v''}{d T} = 0{\cdot}000599$$

Zusammenstellung der von verschiedenen Beobachtern gefundenen Resultate für die Δv-Werte.

Tabelle III enthält die Mittelwerte der von mir nach den beschriebenen beiden Methoden bestimmten Δv_k- und $\Delta v_{gr.}$-Werte, die abgekürzt als Δv-Werte bezeichnet sind, in Verbindung mit den bisherigen Bestimmungen anderer Beobachter. Und zwar kommen als Arbeiten hierfür in Frage die von Brunner[1]), Billet[2]), Battelli und Palazzo[3]), Ferche[4]), Hagen[5]), Hess[6]), Heydweiller[7]), Kopp[8]), Kultascheff[9]), Leduc[10]), Pettersson[11]), Plücker und Geissler[12]), Tammann[13]), Töpler[14]), Vincentini und Omodei[15]) und de Visser.

[1]) Jahresber. der Chemie 1855, 46.
[2]) Mem. d. R. dei Lincei **1**, 283 (1885).
[3]) Wied. Ann. **44**, 265 (1891).
[4]) Verh. d. Phys. Ges. zu Berlin 1882, 97.
[5]) Ber. d. d. physik. Ges. **3**, 403 (1905).
[6]) Wied. Ann. **61**, 526 (1897).
[7]) Lieb. Ann. **93**, 129 (1855).
[8]) „Kristallisieren u. Schmelzen", 1903.
[9]) Beibl. **16**, 194.
[10]) Journ. f. pr. Chemie **24**, 129, 293 (1881).
[11]) Pogg. Ann. **86**, 238 (1852).
[12]) Wied. Ann. **53**, 343 (1894).
[13]) „Kristallisieren u. Schmelzen", Leipzig 1903.
[14]) Atti d. R. Acc. di Torino **22** (1887); Beibl. **11**, 768 u. **12**, 177.
[15]) Rec. Trav. Pays-Bas **12**, 101 (1893).

Die Zusammenstellung gewährt zugleich eine Übersicht über das vorliegende Material und einen Vergleich für die verschiedenen Werte gleicher Stoffe untereinander. Besonders erwähnt seien die Stoffe: Benzophenon, Nitronaphtalin, Naphtalin, Phenol, p-Xylol, p-Toluidin und Urethan, für die ausser den Werten von mir noch Resultate anderer Beobachter vorliegen. Ferner finden sich in der Tabelle die absoluten Schmelztemperaturen der Stoffe, sowie für die Δv-Werte die Mittelwerte nebst ihren prozentischen Abweichungen. Letztere bewegen sich zwischen 0·14 % als kleinstem und 2·2 % als grösstem Wert. Für die übrigen mehrfach untersuchten Stoffe liegen die prozentischen Abweichungen nahezu in denselben Grenzen.

Zu den Δv-Werten von G. Tammann ist zu bemerken, dass sie bei Drucken bis zu 2000 kg bestimmt wurden und nach Formeln, die von ihm über die Abhängigkeit des Δv-Wertes von Druck und Temperatur auf der Schmelzkurve gegeben wurden, für einen Druck $p = 1$ kg umgerechnet sind. Ausserdem sind für eine Reihe von Stoffen die Δv-Werte aus der Richtung der Schmelzkurve $\frac{dT}{dp}$ und der Schmelzwärme Rp nach der Formel $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v \,.\, T}{Rp}$ berechnet.

Tabelle III.

Stoff	T_0	Δv	Beobachter
1. Acetamid	354·5	0·1507	*Bl.*
2. Anilin	267·0	0·1314	*Tammann*
3. Äthylendibromid	282·0	0·0461	„
4. Acetophenon	293·0	0·1044	„
5. Aluminium	933·0	0·0190	*Töpler*
6. Antimon	703·0	0·0022	„
7. Ameisensäure	280·0	0·1015	*Pettersson*
8. Amidodiphenyl	318·0	0·0515	*Hess*
9. Äthylencyanid	326·7	0·0484	*Bl.*
10. Anethol	295·3	0·0707	„
11. Betol	366·1	0·0709	„
12. Benzophenon	321·1	0·0883	*Kultascheff*
„	321·1	0·0873	*Bl.*
		0·0878 ± 0·0005 ± 0·5 %	
13. Brom	266·0	0·0511	*Töpler*
14. Bromtoluol	299·6	0·0884	*Bl.*
15. Benzylanilin	308·9	0·0766	„
16. Blei	598·0	0·00307	*Vincentini* u. *Omodei*
„	598·0	0·0034	*Töpler*
		0·0032 ± 0·00016 ± 0·4 %	

Stoff	T_0	Δv	Beobachter
17. Benzol	278·0	0·1316	*Ferche*
„	278·0	0·1304	*Heydweiller*
„	278·0	0·1307	*Tammann*
		0·1309 ± 0·0004	
		± 0·3 %	
18. Chlorcalcium	302·0	0·0604	*Kopp*
19. Chloranilin	342·3	0·0966	*Bl.*
20. Dibenzyl	325·2	0·0923	„
21. Dibrombenzol	357·9	0·0768	„
22. Dichlorbenzol	325·2	0·1076	„
23. Diphenyl	342·8	0·1046	„
24. Diphenylmethan	300·0	0·0895	„
25. Dinitrotoluol	343·0	0·0903	„
26. Dinitrobenzol	362·8	0·0937	„
27. Diphenylamin	326·6	0·0905	„
„	326·6	0·0888	*Tammann*
		0·0897 ± 0·0008	
		± 0·9 %	
28. Dimethyläthylkarbinol	261·0	0·0455	*Tammann*
29. Essigsäure	289·0	0·1278	*Pettersson*
„	289·0	0·1595	*de Visser*
30. Glaubersalz	423	0·0037	*Tammann*
31. Jod	387·0	0·0423	*Billet*
„	387·0	0·0433	*Töpler*
		0·0428 ± 0·0005	
		± 1·1 %	
32. Jodtoluol	306·9	0·0757	*Bl.*
33. Kalium	335·0	0·0300	*Töpler*
„	335·0	0·0300	*Hagen*
„	335·0	0·0290	*Tammann*
		0·0296 ± 0·0004	
		± 1·3 %	
34. Kadmium	595·1	0·0065	*Töpler*
„	595·1	0·0056	*Vincentini* u. *Omodei*
		0·0060 ± 0·00045	
		± 7·5 %	
35. Laurinsäure	315·0	0·1234	*Tammann*
36. Myritinsäure	324·0	0·1507	„
37. Menthol	315·0	0·0653	*Heydweiller*
38. Natrium	370·6	0·0262	*Hagen*
„	370·6	0·0264	*Töpler*
„	370·6	0·0270	*Tammann*
		0·0265 ± 0·0003	
		± 1·1 %	

Stoff	T_0	Δv	Beobachter
39. Nitronaphtalin	328·8	0·0900	*Battelli* u. *Palazzo*
"	328·8	0·0874	*Bl.*
		0·0887 + 0·0008	
		+ 0·8 %	
40. Naphtalin	353·1	0·1458	*Tammann*
"	353·1	0·1454	*Heydweiller*
"	353·1	0·1453	*Bl.*
		0·1455 ± 0·0002	
		± 0·14 %	
41. Nitrobenzol	279·0	0·0810	*Tammann*
42. Oxalsaures Methyl	324·4	0·0816	*Bl.*
43. Phenol	312·9	0·0540	*Heydweiller*
"	312·9	0·0536	*Bl.*
"	312·9	0·0520	*Tammann*
		0·0532 ± 0·0008	
		± 1·5 %	
44. Phenanthren	368·6	0·0807	*Bl.*
45. Phenylessigsäure	349·9	0·0845	"
46. Phosphorsäure	311·4	0·0798	"
47. *p*-Toluidin	311·7	0·0870	*Battelli* u. *Palazzo*
"	311·7	0·0883	*Bl.*
		0·0879 ± 0·0004	
		± 0·4 %	
48. *p*-Xylol	288·9	0·2062	*Tammann*
"	288·9	0·1970	*Bl.*
		0·2016 ± 0·0046	
		± 2·2 %	
49. Phosphorsaures Natron	308·0	0·0314	*Kopp*
50. Phosphor	317·0	0·0190	"
"	317·0	0·0191	*Leduc*
"	317·0	0·01908	*Tammann*
		0·0191 ± 0·00003	
		± 0·2 %	
51. Rubidium	311·5	0·0140	*Töpler*
52. Selen	473·0	0·0180	"
53. Stearinsäure	341·0	0·1316	*Kopp*
"	341·0	0·1387	*Heydweiller*
		0·1351 ± 0·0036	
		± 2·6 %	

	Stoff	T_0	Δv	Beobachter
54.	Stearin	328·0	0·0515	*Kopp*
55.	*s*-Trinitrotoluol	351·5	0·0872	*Bl.*
56.	Schwefel	388·0	0·0275	*Kopp*
	„	388·0	0·0287	*Töpler*
			0·0281 ± 0·0006	
			± 2·1 %	
57.	Triphenylmethan	365·8	0·0743	*Bl.*
58.	Thymol	322.0	0·0709	*Heydweiller*
59.	Trimethylkarbinol	300·0	0·0878	*Tammann*
60.	Tetrachlorkohlenstoff	247·2	0·0230	„
61.	Tellur	723·0	0·0123	*Töpler*
62.	Thallium	561·0	0·0027	„
63.	Urethan	321·5	0·0575	*Tammann*
	„	321·5	0·0572	*Bl.*
			0·0573 ± 0·0002	
			± 0·3 %	
64.	Unterschwefligsaures Natron	318·0	0·0301	*Kopp*
65.	Veratrol	295·3	0·0791	*Bl.*
66.	Wasser	273·0	0·171	*Brunner*
	„	273·0	0·167	*Plücker* u. *Geissler*
			0·169 ± 0·002	
			± 1·2 %	
67.	Wismut	542·0	0·0034	*Vincentini* u. *Omodei*
	„	542·0	0·0034	*Töpler*
	„	542·0	0·0036	*Hess*
			0·0035 ± 0·0001	
			± 2·8 %	
68.	Zimtsaures Methyl	308·9	0·0912	*Bl.*
69.	Zinn	500·0	0·0039	*Töpler*
	„	500·0	0·0039	*Vincentini* u. *Omodei*
	„	500·0	0·00382	*Hess*
			0·00386 ± 0·00004	
			± 1·0 %	
70.	Zink	692·0	0·0105	*Töpler*

Über die Beziehung der Δv-Werte und der Ausdehnung für flüssig und kristallisiert zum Molekulargewicht, bzw. zur absoluten Schmelztemperatur.

An Hand des mir vorliegenden grösseren Materiales für die Volumenänderung beim Schmelzen und für die Ausdehnungen im kristallisierten und flüssigen Zustande in der Nähe des Schmelzpunktes habe ich versucht, festzustellen, ob für die verschiedenen Stoffe die molekulare Vo-

lumenänderung beim Schmelzen, $\Delta v . M$, konstant sei. Es zeigt sich jedoch, dass sowohl das Produkt $\Delta v . M$, wie auch der Quotient aus diesem Produkt und der absoluten Schmelztemperatur weder eine Konstanz, noch irgend eine andere Gesetzmässigkeit zeigen. Die einzelnen Werte des Produktes $\Delta v . M$ und des Quotienten $\frac{\Delta v . M}{T_0}$ bewegen sich zwischen den Zahlen 39·7 und 0·22, bzw. 0·116 und 0·00037. Ebenfalls keine Gesetzmässigkeit ergibt sich für die Beziehung $\frac{\Delta v}{T_0}$; die einzelnen Zahlenwerte liegen hier zwischen 0·00068 und 0·000005.

Betreffs der molekularen Ausdehnung des flüssigen und des kristallisierten Stoffes zeigte sich gleichfalls keine ausgesprochene Regelmässigkeit. In der folgenden Tabelle IV sind für 44 Stoffe die $\frac{dv}{dT}$-Werte und ihre Produkte mit dem Molekulargewicht in der Weise zusammengestellt, dass für den flüssigen Zustand die Produkte $\frac{d_p v'}{dT} \cdot 10^{-6} . M$ ihrer Grösse nach geordnet sind. Man ersieht, dass bei etwa zwölf Stoffen die molekulare Ausdehnung von nur um etwa 8% von 0·144 bis 0·134 abnimmt, und man konnte sich infolgedessen veranlasst fühlen, zu meinen, dass die molekulare Ausdehnung im flüssigen Zustande für einen Teil der Stoffe fast konstant ist. Da sich aber bei den untersuchten organischen Stoffen die Wärmeausdehnung und auch das Molekulargewicht nicht in weiten Grenzen ändert, so ist auf diesen Befund kein grosses Gewicht zu legen; besonders da man aus der Tabelle sieht, dass mit sinkendem Molekulargewicht auch die molekulare Ausdehnung im flüssigen Zustande erheblich abnimmt.

P. Walden[1]) hat den Quotienten aus molekularer Schmelzwärme und absoluter Schmelztemperatur, $\frac{M . R_p}{T_0}$, bei einer ganzen Reihe von Stoffen für unveränderlich gefunden und die Regel ausgesprochen, dass bei normalen Stoffen dieser Quotient ein konstanter ist, während er bei associierten Soffen abnimmt. Für den anlogen Quotienten der Volumenänderung beim Schmelzen gilt jedenfalls eine solche Regel nicht.

Die Prüfung der Formel: $\Delta v = T_0\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right)$.

G. Tammann hat darauf hingewiesen, dass die Volumenisobaren eines Stoffes als Kristall und Flüssigkeit beim Schmelzpunkt eine Lage

[1]) Z. f. Elektroch. 14, 713 (1908).

Tabelle IV.

Stoff	T_0	M	Flüssig $\frac{d_p v'}{dT} \cdot 10^{-6}$	Flüssig $\frac{d_p v'}{dT} \cdot 10^{-6} . M$	Kristallisiert $\frac{d_p v''}{dT} \cdot 10^{-6}$	Kristallisiert $\frac{d_p v''}{dT} \cdot 10^{-6} . M$
1. Stearinsäure	341·0	284	704	0·199	258	0·073
2. Phenanthren	368·6	227	661	0·148	441	0·100
3. Bromtoluol	299·6	171	865	0·148	572	0·098
4. Jodtoluol	306·9	216	680	0·146	428	0·097
5. Zimts. Methyl	308·4	162	901	0·146	599	0·097
6. Menthol	315·0	156	953	0·145	755	0·112
7. Dinitrobenzol	362·8	168	862	0·145	603	0·101
8. Dibenzyl	325·2	168	854	0·144	552	0·097
9. Diphenyl	342·8	154	935	0·144	623	0·095
10. Triphenylmethan	365·8	227	626	0·142	397	0·104
11. Betol	366·1	216	538	0·142	344	0·094
12. Diphenylamin	326·6	169	828	0·141	545	0·091
13. Benzophenon	321·1	182	759	0·140	290	0·055
14. Dinitrotoluol	363·0	182	767	0·139	519	0·097
15. Anethol	295·3	148	939	0·138	696	0·101
16. Trinitrotoluol	351·5	244	560	0·138	345	0·095
17. Dibrombenzol	357·9	236	576	0·136	362	0·101
18. Phenylessigsäure	349·9	183	748	0·137	501	0·091
19. Benzylanilin	308·9	183	768	0·137	497	0·091
20. Veratrol	295·3	138	973	0·134	724	0·099
21. Oxals. Methyl	324·4	118	1108	0·132	872	0·103
22. Thymol	322·0	150	877	0·132	657	0·098
23. p-Xylol	288·9	108	1219	0·132	514	0·055
24. Diphenylmethan	299·9	168	785	0·132	498	0·083
25. Dichlorbenzol	325·5	147	875	0·130	589	0·086
26. Chloranilin	342·3	128	807	0·103	531	0·067
27. Benzol	278·0	78	1320	0·103	848	0·066
28. Naphtalin	353·1	127	760	0·097	355	0·046
29. Nitronaphtalin	328·8	173	472	0·082	202	0·035
30. Äthylencyanid	326·7	80	940	0·075	795	0·063
31. p-Toluidin	311·7	107	651	0·072	354	0·039
32. Urethan	321·5	89	809	0·072	628	0·086
33. Phenol	312·9	94	761	0·072	591	0·054
34. Acetamid	354·5	59	1202	0·071	781	0·058
35. Phosphorsäure	311·4	98	707	0·070	457	0·048
36. Essigsäure	289·0	60	1009	0·060	528	0·032
37. Ameisensäure	280·0	64	823	0·050	410	0·026
38. Kalium	335·0	39	360	0·041	276	0·0113
39. Phosphor	317·0	31	295	0·0090	209	0·0065
40. Natrium	370·6	23	299	0·0068	216	0·0056
41. Thallium	561·0	204	12·7	0·0026	8·4	0·0022
42. Blei	598·0	207	11·3	0·0023	7·8	0·0016
43. Cadmium	595·1	112	19·6	0·0022	10·9	0·0012
44. Zinn	500·0	119	15·6	0·0018	9·4	0·0011

besitzen, als ob sie sich beim absoluten Nullpunkt schneiden würden, dass also die Gleichung $\Delta v = T_0\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right)$ gilt.

Hierin bedeuten: Δv die Volumenänderung beim Schmelzen pro 1 g in Kubikzentimetern, T_0 die absolute Schmelztemperatur und $\frac{d_p v'}{dT}$ und $\frac{d_p v''}{dT}$ die Volumenänderung der Flüssigkeit und des Kristalles für je 1° Temperaturänderung in Kubikzentimetern pro 1 g. Natürlich kann man auch Δv und die beiden Werte $\frac{d_p v'}{dT}$ und $\frac{d_p v''}{dT}$ auf die Einheit des Volumens anstatt auf 1 g beziehen und dann die Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit und des Kristalles benutzen.

Obige Formel ist von G. Tammann[1]) an 19 Stoffen geprüft worden, und es hat sich ergeben, dass innerhalb der Fehler, die für die Werte von $\frac{d_p v}{dT}$ und Δv zugelassen werden dürfen, jene Formel gilt. Wasser macht jedoch bestimmt eine Ausnahme.

In der nachstehenden Tabelle V sind ausser für jene 19 Stoffe noch für die von mir untersuchten Stoffe die Volumenausdehnungen für den flüssigen und Kristallzustand, die nach jener Formel berechneten und experimentell ermittelten Volumenänderungen beim Schmelzen, die Differenzen der gefundenen und berechneten Δv-Werte und die prozentischen Fehler, bezogen auf das berechnete gefundene Δv, zusammengestellt worden.

Schliesslich sind noch die absoluten Temperaturen angegeben, bei denen sich die beiden Volumenisobaren für die flüssigen und kristallisierten Stoff schneiden würden, wenn man annimmt, dass die beiden Volumenisobaren vom Schmelzpunkte aus geradlinig verlaufen.

Grössere Abweichungen der berechneten und gefundenen Δv-Werte wurden für zwölf Stoffe gefunden, die nachstehend unter Beifügung der zugehörigen Abweichung, ausgedrückt in Prozenten und bezogen auf das gefundene Δv, aufgeführt sind.

Stoff	Prozentische Abweichung
1. Ameisensäure	14·0 %
2. Blei	52·3
3. Benzophenon	40·0
4. Benzylanilin	6·3
5. Essigsäure	13·0
6. Kadmium	6·8
7. Natrium	17·0

[1]) „Kristallisieren und Schmelzen“, Leipzig 1903.

Stoff	Prozentische Abweichung
8. Oxals. Methyl	6.2 %
9. Phosphor	30.0
10. Stearinsäure	22.6
11. Triphenylmethan	9.0
12. Zinn	18.4

Tabelle V.

Stoff	T_0	$\frac{d_p v'}{dT} \cdot 10^{-6}$	$\frac{d_p v''}{dT} \cdot 10^{-6}$	$\varDelta v_{\text{gef.}}$	$\varDelta v_{\text{ber.}}$	Differenz $\times$ 0.0001	Abweichung in %	Temp., bei der $\varDelta v = 0$ wird
1. Acetamid	354.5	1202	781	0.1507	0.1504	− 3	− 0.2	0
2. Äthylencyanid	326.7	940	795	0.0471	0.0486	+ 15	+ 3.1	+ 2
3. Anethol	295.3	939	696	0.0794	0.0811	+ 17	+ 2.3	− 30
4. Ameisensäure	280.0	823	410	0.1015	0.1158	+143	+14.0	+ 35
5. Benzol	278.0	1320	848	0.1309	0.1315	+ 6	+ 0.4	+ 2
6. Blei	598.0	11.3	7.8	0.0032	0.0021	− 11	−52.3	+250
7. Betol	366.1	538	355	0.0708	0.0717	+ 9	+ 1.2	− 1
8. Benzophenon	321.1	759	290	0.0877	0.1502	+625	+40.0	+133
9. Benzylanilin	308.7	768	497	0.0777	0.0725	− 52	− 6.3	+ 22
10. Bromtoluol	299.6	865	572	0.0878	0.0881	+ 3	+ 0.3	+ 1
11. Chloranilin	342.3	807	531	0.0972	0.0949	− 23	− 2.4	− 10
12. Dibenzyl	325.2	854	552	0.0926	0.0941	+ 15	+ 1.6	+ 19
13. Dichlorbenzol	325.5	875	589	0.1067	0.1035	− 32	− 3.4	− 35
14. Diphenyl	342.8	935	623	0.1051	0.1070	+ 19	+ 1.8	+ 6
15. Dibrombenzol	357.9	576	362	0.0763	0.0757	− 6	− 0.8	− 2
16. Diphenylmethan	300.0	785	498	0.0891	0.0861	− 30	− 3.4	− 9
17. Dinitrotoluol	343.0	767	519	0.0906	0.0913	+ 7	+ 0.7	− 22
18. Dinitrobenzol	362.8	862	603	0.0944	0.0953	+ 9	+ 0.9	− 1
19. Diphenylamin	326.6	828	545	0.0897	0.0925	+ 28	+ 3.0	+ 9
20. Essigsäure	289.0	1009	528	0.1278	0.1392	+164	+13.0	+ 24
21. Jodtoluol	306.9	680	428	0.0765	0.0770	+ 5	+ 0.6	+ 3
22. Kalium	335.0	360	276	0.0296	0.0280	− 16	− 5.4	− 27
23. Kadmium	595.1	19.6	10.9	0.0056	0.0052	− 4	− 6.8	− 42
24. Menthol	315.0	953	755	0.0653	0.0622	− 31	− 5.0	− 15
25. Natrium	370.6	299	216	0.0265	0.0310	+ 45	+17.0	+ 48
26. Naphtalin	353.1	760	355	0.1456	0.1479	+ 23	+ 1.6	− 1
27. Nitronaphtalin	328.8	471	202	0.0891	0.0871	− 20	− 2.2	− 2
28. Oxals. Methyl	324.4	1108	872	0.0813	0.0765	− 48	− 6.2	− 20
29. Phenol	312.9	761	591	0.0532	0.0551	+ 19	+ 3.5	0
30. Phenanthren	368.6	661	441	0.0810	0.0805	− 5	− 0.6	+ 1
31. Phenylessigsäure	349.9	748	501	0.0855	0.0873	+ 18	+ 2.1	+ 4
32. Phosphor	317.0	306	206	0.0191	0.0270	+ 79	+30.0	+ 93
33. Phosphorsäure	311.4	707	457	0.0802	0.0779	− 23	− 2.9	− 17
34. *p*-Toluidin	311.7	651	354	0.0877	0.0883	+ 6	+ 0.6	+ 11
35. *p*-Xylol	288.9	1219	514	0.2016	0.1930	− 86	− 4.0	+ 4
36. Stearinsäure	341.0	704	258	0.1351	0.1657	+306	+22.6	+ 38
37. *s*-Trinitrotoluol	351.5	560	345	0.0874	0.0845	− 29	− 3.4	− 42
38. Thymol	322.0	877	657	0.0709	0.0708	− 1	− 0.1	0
39. Thallium	561.0	12.7	8.0	0.0026	0.0026	0	0.0	0
40. Triphenylmethan	365.8	626	397	0.0757	0.0835	+ 78	+ 9.0	+ 36
41. Urethan	321.5	809	628	0.0576	0.0599	+ 23	+ 3.9	+ 1
42. Veratrol	295.3	973	724	0.0781	0.0788	+ 7	+ 0.9	− 18
43. Zimts. Methyl	308.9	901	599	0.0912	0.0936	+ 24	+ 2.5	+ 8
44. Zinn	500.0	15.6	9.4	0.0038	0.0031	− 7	−18.4	−130

Bildet man aus den zum Teil negativen Differenzen der gefundenen und berechneten Δv-Werte, mit Rücksicht auf das Vorzeichen, das Mittel, so ergibt sich unter Ausschaltung der Werte für die bereits erwähnten Stoffe eine mittlere Abweichung von 0·0001 ccm, oder eine mittlere prozentische Abweichung vom Mittel im Betrage von 0·12 %. Nimmt man dagegen das Mittel aus der Summe ohne Rücksicht auf das Vorzeichen und ebenfalls mit Ausschaltung jener Stoffe, so beträgt die mittlere Abweichung 0·0016 ccm, was einem prozentischen Fehler von 2 % entspricht.

Eine genaue Untersuchung der prozentischen Fehler ergibt, dass von 44 Stoffen für 28 eine prozentische Abweichung auftritt, die grösser als 2 %, für 21 Stoffe eine solche, die grösser als 3 % ist. Abweichungen über 4 % zeigen folgende 14 Stoffe: Ameisensäure, *Pb*, Benzophenon, Benzylanilin, *Cd*, Essigsäure, *K*, Menthol, *Na*, oxals. Methyl, *P*, Stearinsäure, Triphenylmethan und Zinn. Von diesen haben *P*, *Na*, *Pb*, *K*, *Cd* und *Sn* einen sehr kleinen Δv-Wert.

Schliesst man diese Stoffe aus und bildet mit Rücksicht auf das Vorzeichen für die übrigen 30 Stoffe die mittlere prozentische Abweichung, so erhält man eine mittlere prozentische Abweichung von 0·57 %, dagegen ohne Rücksicht auf das Vorzeichen 2 %.

Addiert man ferner Temperaturen, bei denen die Volumenisobaren für den flüssigen und Kristallzustand sich schneiden würden, wenn die Ausdehnungen vom Schmelzpunkt ab geradlinig verlaufen würden, so erhält man den Wert — 10, d. h. die beiden Volumenisobaren würden sich, wenn man sie geradlinig zu tiefern Temperaturen verlängerte 10° unterhalb des absoluten Nullpunktes schneiden. Hierbei sind ausgeschlossen jene vorhin aufgezählten Stoffe und einige andere.

Der Umstand, dass die mittlere Abweichung vom Mittel mit Rücksicht auf das Vorzeichen für 30 Stoffe den verschwindenden Betrag von 0·57 % und ohne Rücksicht auf das Vorzeichen den Betrag von 2 % hat, zeigt, dass die Formel für die betreffenden 30 Stoffe wirklich zutrifft.

Eine allgemeine Beurteilung der Fehler bei den einzelnen Werten, die in die obige Formel eingehen, ist natürlich nicht ausführbar, da jeder einzelne Wert — Δv, $\frac{d_p v'}{dT}$ und $\frac{d_p v''}{dT}$ — seine eigenen Fehler, die von den Fehlern der anderen verschieden sind, besitzt. Am genauesten ist naturgemäss der Wert T_0 bestimmt, der jedenfalls auf einige Hundertstelprozent seines Wertes genau bestimmt ist. Die Genauigkeit der Bestimmung von Δv ist schon etwas kleiner. Bei meinen Bestimmungen ergibt sich eine mittlere Abweichung von ihren Mittelwerten, dividiert

durch die Anzahl der Beobachtungen, zu 0·60 %. Dabei betragen die höchsten Abweichungen vom Mittel 1·7 %.

Um mich über die Fehler der Wärmeausdehnungen der Flüssigkeiten zu informieren, habe ich in folgender Tabelle die Beobachtungen betreffs $\frac{d_p v'}{dT}$ seitens verschiedener Autoren von sechs Stoffen mit gleichzeitiger Angabe ihrer prozentischen Abweichungen aufgeführt.

Stoff	$\frac{d_p v'}{dT} \cdot 10^{-6}$	Abweichung in %	Beobachter
1. Naphtalin	769	0·5	*Heydweiller*
„	760		*Bl.*
2. Phenol	753		*Heydweiller*
„	761	1·7	*Bl.*
„	786		*Pisati*
3. *p*-Xylol	1198	0·90	*Pinette*
„	1219		*Bl.*
4. *p*-Toluidin	645	0·45	*Battelli* und *Palazzo*
„	651		*Bl.*
5. Nitronaphtalin	462	0·86	*Battelli* und *Palazzo*
„	472		*Bl.*
6. Benzophenon	769	0·77	*Kultascheff*
„	759		*Bl.*

Über die Fehler der $\frac{d_p v'}{dT}$-Werte für den Kristallzustand kann man sich leider auf dem Wege des Vergleiches der Bestimmungen verschiedener Beobachter sehr wenig allgemein orientieren. Der mittlere Fehler aus meinen Beobachtungen ergibt sich zu 2·5 %, wobei der Einzelfehler bei 25 Stoffen mehr als 1 % betrug. Die Fehler für die Ausdehnungen des kristallisierten Stoffes sind also viel grösser als die anderen Werte, die in der Formel vorkommen.

Bestimmungen für die Werte Δv, $\frac{d_p v'}{dT}$ und $\frac{d_p v''}{dT}$, wie sie die Formel verlangt, liegen von verschiedenen Beobachtern leider nur für Phosphor vor. Die nachstehende Tabelle enthält die betreffenden drei Daten nebst ihren prozentischen Abweichungen und Angaben des betreffenden Beobachters aufgeführt.

Wie man sieht, sind bei Phosphor die Abweichungen vom Mittel für die drei Werte — Δv, $\frac{d_p v'}{dT}$ und $\frac{d_p v''}{dT}$ — nicht sehr gross. Am grössten ist die mittlere Abweichung für die Ausdehnung des flüssigen Phosphors, die 4 % beträgt. Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich,

dass die grosse Abweichung, welche der Phosphor betreffs der ormel zeigt, nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen ist.

Stoff	Δv	Abweichung in %	Beobachter	$\frac{d_p v'}{dT} \cdot 10^{-6}$	Abweichung in %	Beobachter	$\frac{d_p v''}{dT} \cdot 10^{-6}$	Abweichung in %	Beobachter
Phosphor	0·0190	0·5 %	*Kopp*	295		*Kopp*	209	1 %	*Kopp*
„	0·0192		*Töpler*	323	4 %	*Leduc*	204	1 %	*Leduc*
„	0·0192		*Tammann*	299		*Pisati*	205		*Pisati*
Mittel:	0·1913		Mittel:	306		Mittel:	206		

Für eine grosse Reihe von Stoffen ist durch Versuchsdaten bestätigt, dass sie sich der Tammannschen Formel fügen. Einige Stoffe zeigen jedoch in ihrem Verhalten Abweichungen. Für einige dieser Stoffe steht fest, dass sich die gefundenen Abweichungen nicht auf Versuchsfehler zurückführen lassen.

Von diesen Stoffen sind einige, wie aus den Temperaturkoeffizienten ihrer Oberflächenenergie folgt, als associiert zu betrachten, wie das Wasser, die Ameisensäure und Essigsäure. Es kann aber zurzeit nicht behauptet werden, dass die Formel von Tammann nur für nichtassociierte, normale Flüssigkeiten gilt, da man für die untersuchten Stoffe im allgemeinen nicht die Unterlagen hat, um beurteilen zu können, ob sie associiert oder normal sind.

Zusammenfassung.

Für 31 Stoffe wurde die Wärmeausdehnung im flüssigen und kristallisierten Zustande bestimmt. Hieraus konnte die Volumenänderung beim Schmelzen festgelegt werden. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Volumenänderungen stimmen mit den nach folgendem Verfahren ermittelten Volumenänderungen überein. Bei sehr langsam vor sich gehender Kristallisation, einige Zehntelgrade unterhalb der Temperatur des Schmelzpunktes, verwandelt sich in engen Röhren der Flüssigkeitsfaden in einen Kristallfaden, der eine nicht weiter störende Menge von Vakuolen enthält. Bei diesem Verfahren sammeln sich die eventuellen Beimengungen in oberen flüssig bleibenden Schichten der Flüssigkeitssäule an und können leicht entfernt werden. Nach Bestimmung des Volumens des Kristallfadens kann das Volumen des Flüssigkeitsfadens bestimmt werden, und nach Anbringung einiger kleiner Korrektionen erhält man die Volumenänderung beim Schmelzen. Eine Zusammenstellung der Volumenänderung verschiedener Beobachter zeigte, dass die Ab-

weichungen der Bestimmungen der verschiedenen Beobachter zwischen 2·4 bis 0·3 % liegen.

Für die Ausdrücke $\Delta v . M$, $\frac{\Delta v . M}{T_0}$ und $\frac{\Delta v}{T_0}$, wo M das Molekulargewicht bedeutet, ergeben sich keinerlei Gesetzmässigkeiten. Auch für die molekulare Wärmeausdehnung eines Stoffes im flüssigen und kristallisierten Zustande konnte keine Beziehung zum Molekulargewicht oder zur Schmelztemperatur festgestellt werden.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Prof. G. Tammann für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie.

Kolorimetrische Untersuchungen der Neutralsalzwirkung.

Von

Bohdan von Szyszkowski.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 9. 11.)

Inhalt:

Einleitung.

Der experimentelle einwandsfreie Beweis der Existenz der Neutralsalzwirkung gehört zu den wichtigsten Aufgaben der physikalischen Chemie. Auf ihm eigentlich beruht die Frage nach der weitern Entwicklung der Theorie der elektrolytischen Dissociation. Der scheinbare Widerspruch der letzten bei starken Elektrolyten mit den Forderungen der Thermodynamik lässt sich nämlich am einfachsten und plausibelsten durch die Annahme der Neutralsalzwirkung beseitigen. Ihre Theorie bildet ein schönes Beispiel der Leistungsfähigkeit der klassischen Methoden der Thermodynamik und liefert uns ein scharfes Bild der Erscheinung[1]). Es bleibt uns also, dieses Bild mit der Wirklichkeit zu vergleichen, um zu entscheiden, ob es mit ihr in keinem Widerspruch steht. Seine Übereinstimmung wird einen endgültigen Triumph der Theorie der elektrolytischen Dissociation, das entgegengesetzte Resultat, ihre Niederlage oder wenigstens eine sehr starke Erschütterung ihrer Grundlagen, bedeuten, weil man dann gezwungen wird, entweder die Theorie aufzugeben, oder nach neuen Ursachen ihrer Abweichungen

[1]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 487 (1901); Jahn, ebenda **41**, 266 (1902) und Grundriss der Elektrochemie 1905, S. 160; von Szyszkowski, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 431 (1908).

von den Gesetzen der Thermodynamik zu suchen. Von diesem Standpunkte wird also die positive oder negative Entscheidung dieser Frage von gleicher Wichtigkeit für die Wissenschaft sein und ladet uns zu einer möglichst objektiven Behandlung des Gegenstands ein.

Diese Arbeit soll den ersten Schritt zu diesem Ziele machen. In meinen frühern Abhandlungen[1]) wurde die theoretische Bedeutung des Begriffs der Neutralsalzwirkung erörtert und eine ganze Reihe von Versuchen zu seiner Prüfung aufgestellt, aus welchen folgte, dass nicht nur keine Erscheinungen der Neutralsalzwirkung widersprechen, sondern dass diese den einfachsten und wahrscheinlichsten Weg zu ihrer Erläuterung bildet. Jetzt handelt es sich darum, experimentell zu prüfen, ob die Neutralsalzwirkung nur als eine hinreichende oder auch als eine notwendige und allgemeine Ursache der beobachteten Erscheinungen betrachtet werden soll.

Die grösste Schwierigkeit bei der Behandlung dieser Frage stammt von dem Umstande, dass es bis jetzt keine Methode gibt, welche die Untersuchung der Neutralsalzwirkung in voller Reinheit, abgesondert von andern Erscheinungen, gestatten würde. Deswegen wächst der Umfang des experimentellen Materials, das man zu bewältigen hat, sehr bedeutend, weil eine ganze Reihe von Versuchen zur Elimination aller Nebenerscheinungen aufgestellt werden muss. Anderseits muss man auf die Aufstellung quantitativer Gesetzmässigkeiten verzichten, welche eine genaue Kenntnis der eliminierten Erscheinungen, die wir vorläufig nicht besitzen, voraussetzen würde.

Angesichts dieses alles wird diese Abhandlung den ausgeprägten Charakter einer Pionierarbeit tragen, und die Thesis, die sie zu entwickeln und zu beweisen strebt, wird einfach lauten, dass der Begriff der Neutralsalzwirkung nicht nur theoretisch, sondern auch experimentell hinreichend begründet erscheint.

Um die Resultate möglichst objektiv beurteilen zu können, habe ich das Versuchsmaterial ein Jahr lang im Schreibtische liegen lassen, ehe ich seine Bearbeitung abschloss.

I. Allgemeiner Teil.

Prinzip der Methode.

Die Untersuchung der Neutralsalze wurde in dieser Arbeit mittels der mehrmals in meinen frühern Mitteilungen[2]) erwähnten und angewandten Methylorangemethode ausgeführt, welche sich auf die ange-

[1]) Loc. cit. 58, 419 (1907); 63, 431 (1908); 73, 269 (1910).

[2]) Loc. cit.

nommene und anerkannte Tatsache stützt, dass die Farbe von Methylorangelösungen in Gegenwart von Säuren, bei nicht zu grosser Wasserstoffionenkonzentration, als Mass der letzten dienen kann. Es wurde weiter festgestellt, dass bei gegebener Methylorangekonzentration, welche in meinen sämtlichen Untersuchungen konstant und gleich $6{\cdot}55 \, . \, 10^{-6}$ Mol/Liter blieb, ein ziemlich breites Intervall der Wasserstoffionenkonzentration von ca. $1{\cdot}10^{-4}$ bis $7{\cdot}10^{-4}$ Mol/Liter existiert, in welchem alle Farbentöne der Lösungen sehr deutlich und scharf wahrgenommen und zu quantitativen Messungen verwertet werden können.

Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, dass man kolorimetrisch die Gleichheit der Farbentöne der rein wässerigen und salzhaltigen Lösungen, sowie die Säurekonzentration in beiden Lösungen bestimmte, aus welchen Daten weitere Schlüsse über den Dissociationsgrad und die Dissociationskonstante in Gegenwart von Salzen gezogen werden konnten. Die experimentelle Prüfung der thermodynamischen Theorie der Neutralsalzwirkung verlangt die Ausführung solcher Messungen bei verschiedenen Säure- und Salzkonzentrationen für eine ganze Reihe von Säuren. Da dieses Material zu umfangreich ist, um in einer Abhandlung bearbeitet zu werden, so hatte man zunächst die Wahl zwischen zwei Wegen, nämlich man konnte entweder eine ganze Reihe von Säuren in Gegenwart von einem und demselben Salze oder eine Säure in Gegenwart von verschiedenen Salzen bei verschiedener Konzentration der letzten untersuchen. Ich entschloss mich, den letzten Weg einzuschlagen und nur eine Säure, nämlich Essigsäure, eingehend zu untersuchen, weil es sich erwiesen hat, dass die Farbe der Lösung nicht nur von der Wasserstoffionenkonzentration, sondern auch von andern Ursachen, hauptsächlich einer Wechselwirkung zwischen dem Salze und Methylorange abhängt, welche für verschiedene Salze etwas verschieden ausfällt.

In meinen frühern Mitteilungen[1]) und besonders in der letzten habe ich eine sehr starke Wechselwirkung zwischen den Sulfationen und Methylorange nachgewiesen, während alle andern Salze keine Wirkung von solcher Art auszuüben schienen. Bei eingehendem Studium hat sich aber gezeigt, dass alle Salze mit Methylorange in Wechselwirkung treten, welche bei höhern Salzkonzentrationen einen so bedeutenden Wert annimmt, dass, ehe zur weitern Entwicklung der Theorie der Neutralsalzwirkung übergegangen werden kann, man sich veranlasst fühlt, die Frage zu beantworten, ob nicht vielleicht die Farbe von Methylorange in Salzlösungen hauptsächlich dieser Wirkung zuge-

[1]) Loc. cit.

schrieben werden kann. Zu diesem Zwecke wurde eine ausgedehnte Reihe von Versuchen über den Einfluss der Neutralsalze auf die Farbenänderung der Methylorange-Salzsäurelösungen aufgestellt. Salzsäure wurde wegen ihrer vollständigen Dissociation im oben erwähnten Wasserstoffionenkonzentrationsintervalle (von ca. 1 bis 7.10^{-4} Mol/Liter) gewählt. Selbstverständlich kann bei Salzsäure die Wasserstoffionenkonzentration unter dem Einflusse der Neutralsalze nie wachsen, sondern umgekehrt fällt sie immer infolge des Massenwirkungsgesetzes. Da also hier die Neutralsalzwirkung auf die Säure ausgeschlossen ist, eignen sich mit Salzsäure ausgeführte Messungen vortrefflich, um allen andern Wirkungen Rechnung zu tragen. Es mag schon an dieser Stelle betont werden, dass, obgleich die Wechselwirkung zwischen Methylorange und Salzen sich als ganz bedeutend erwiesen hat, sie jedenfalls ausnahmslos die Neutralsalzwirkung in allen Fällen ganz klar hervortreten lässt.

Die Wechselwirkung zwischen Methylorange und Salzen soll hier ganz andern Ursachen als bei Sulfaten zugeschrieben werden und hängt wahrscheinlich in erster Linie von der Änderung des Dissociationszustands des Methylorange ab. Wäre dieses ein binärer Elektrolyt, so würde sein Dissociationszustand in Gegenwart von Salzen vergrössert und seine Empfindlichkeit verringert, da er aber als ein amphoterer Elektrolyt angesehen wird, so kann man nicht von vornherein voraussehen, welchen Einfluss die Neutralsalze auf seinen Dissociationszustand und seine Empfindlichkeit ausüben werden. Experimentell hat sich ergeben, dass sie seine Empfindlichkeit vergrössern. In zweiter Linie kann auch die Bildung komplexer Verbindungen zwischen den Salzen und Methylorange einen gewissen Einfluss auf die Empfindlichkeit des letzten haben.

Nach dem Stokesschen Gesetze soll die Farbe der Lösung mit der Zunahme des Brechungsindex des Mediums sich nach Rot verschieben. Es wäre also möglich, dass auch dieser Faktor bei der Verstärkung des Farbentons von Methylorange in Gegenwart von Salzen eine Rolle spielte. Die Versuche aber mit Alkohollösungen, deren Brechungsindex in gleicher Weise wie der der Salzlösungen grösser als derjenige des Wassers ist, haben nachgewiesen, dass diese Wirkung, falls sie überhaupt existiert, so klein ist, dass sie vernachlässigt werden kann. Man kann hier jedenfalls bemerken, dass salzhaltige wie alkoholhaltige Methylorangelösungen einen etwas tiefern gelben Farbenton, der nach Orange ausschlägt, als rein wässerige Lösungen besitzen, was mit dem Stokesschen Gesetze übereinstimmt.

Allen oben erwähnten Wirkungen muss Rechnung getragen werden,

da sie aber nicht quantitativ gemessen werden können, so ist es unmöglich, die Neutralsalzwirkungskoeffizienten genau zu berechnen, und das positive Resultat dieser Arbeit besteht in experimenteller Begründung der Neutralsalzwirkungshypothese, zu welcher auch meine frühern Untersuchungen beigetragen haben.

Experimentelles.

1. Zur Technik der kolorimetrischen Messungen. Von allen physikalischen Methoden gibt es vielleicht keine andere, die so viel von den individuellen Eigenschaften des Beobachters und des beobachteten Objekts und so wenig von der Vollkommenheit der angewandten Apparate abhängt, als die kolorimetrische, bei welcher ganz einfache Hilfsmittel sich oft viel besser als komplizierte Anordnungen eignen. So war es bei mir, und es erwies sich als zweckmässiger und viel bequemer, die Farben der Lösungen anstatt in einem von den üblichen Kolorimetern ganz einfach in zwei kleinen Glaszylindern zu vergleichen.

Dies geschah aus zwei Gründen. Erstens weil alle Kolorimeter und besonders diejenigen, die mir zur Verfügung standen, gewöhnlich eine ziemlich hohe Flüssigkeitsschicht erfordern, während es sich erwiesen hat, dass bei Methylorangelösungen von mir angewandter Konzentration, $6{\cdot}55 . 10^{-6}$ Mol/Liter, die Empfindlichkeit des Auges für Farbenänderungen mit zunehmender Dicke der Schicht fällt. Nur bei mässig dicken Schichten von 2 bis 4 cm Höhe kommen bei Methylorangesäure die Farbentöne ganz scharf und deutlich hervor, bei höhern Schichten werden sie mehr und mehr durch eine starke Beimischung von Orange, die sich über die eigentliche Farbe der dünnen Schicht superponiert, maskiert (bei Essigsäure).

Zweitens, wenn man zwei identische Lösungen in zwei Schichten von gleicher Dicke vergleicht, so erscheinen sie fast niemals gleich gefärbt. Dieser Unterschied hängt von der ungleichen Belichtung der beiden Gefässe ab. Wenn z. B. der Apparat von der linken Seite näher zu der Wand steht als von der rechten, so erscheint immer die Flüssigkeit im linken Gefässe tiefer gefärbt als im rechten. Die vor dem Fenster stehenden Gebäude, Bäume usw. rufen auch eine gewisse Asymmetrie in der Belichtung hervor — diese Ursachen sind jedenfalls konstanter Natur und können leicht berücksichtigt werden; was aber ganz zufällige Fehler hervorruft, das ist die Änderung der Sonnenlage und der Bedeckung des Himmels mit Wolken. Jede Wolke, die vor den Fenstern durch den Himmel zieht, verursacht je nach ihrer Lage und Richtung, dass bald die linke, bald die rechte von beiden gleichen

Flüssigkeiten tiefer gefärbt erscheint. In dieser Weise fällt die Gleichheit der sinnlichen Eindrücke nie mit der Gleichheit der Farbentöne der beiden Lösungen zusammen, und um die letzte beurteilen zu können, muss man eine der doppelten Wägung analoge Methode anwenden. Nämlich, man vergleicht die Lösungen zweimal gleich nacheinander, indem man erst den ersten Zylinder in der linken und den zweiten in der rechten Hand hält, dann, nachdem man ihre Plätze vertauscht hat, im Falle der kolorimetrischen Gleichheit beider Lösungen erscheint immer eine von den beiden Seiten, die linke oder die rechte, die zum Beginn den ersten, nach dem Umtausche den zweiten Zylinder enthält in demselben Masse tiefer als die andere gefärbt. Bei bedeutendem Unterschiede der Färbung erscheint gewiss immer die stärkere Lösung unabhängig von der Seite, auf welcher sie steht, tiefer gefärbt. Im Falle aber, dass sich die Farben der Lösungen sehr wenig unterscheiden, erscheinen beide Zylinder auf einer Seite, z. B. auf der linken, tiefer, aber nicht im gleichen Masse in beiden Lagen gefärbt, und wenn der Unterschied zwischen der beobachteten Intensität der beiden Färbungen zwischen der linken und rechten Seite grösser ist, wenn der erste Zylinder an der linken Seite, als wenn er nach dem Platzumtausche an der rechten steht (die linke immer tiefer gefärbt), so bedeutet es, dass die Lösung im ersten Zylinder eine stärkere Färbung besitzt und umgekehrt. Dieses Verhalten eignet sich vortrefflich, wie unten gezeigt wird, zur experimentellen Anwendung.

Für den Erfolg dieser Methode sind gewisse Massregeln zu beachten. Weil es sich nicht um den Vergleich der Farbenintensitäten handelt, die simultan wahrgenommen werden, sondern ihrer Unterschiede, deren Wahrnehmung an zwei verschiedenen Zeitmomenten stattfindet, sollen diese Zeitmomente möglichst schnell nacheinander folgen, so dass der erste Eindruck noch behalten werden kann, wenn sich der zweite ihm superponiert. Zu diesem Zwecke muss der Platzumtausch der Zylinder und respektiver Farbenvergleich mit grosser Schnelligkeit ausgeführt werden.

Die Farbe der beiden Flüssigkeiten vergleicht man am besten im durchgehenden Lichte, während man durch die beiden Zylinder, die man in beiden Händen hält, auf einen weissen Hintergrund, am besten einen Papierbogen, der auf dem Tische ein paar Zentimeter unter den Zylindern liegt, hineinschaut. Man darf in keinem Falle die Flüssigkeitssäulen lange betrachten, sondern muss momentan auf sie zu blicken und sogleich die Augen auf einen schwarzen Hintergrund richten, um sie ausruhen zu lassen.

2. Versuchsanordnung. Experimentell handelt es sich in dieser Abhandlung um die Bestimmung respektiver Säurekonzentrationen, welche in rein wässerigen und salzhaltigen Methylorangelösungen denselben Farbenton hervorrufen. Folgende Versuchsanordnung wurde als die zweckmässigste gefunden. Beide kalorimetrischen Gläser wurden mit 25 ccm Lösung gefüllt, welche respektiv $6{\cdot}55 . 10^{-6}$ Mol Methylorange pro Liter Wasser und Liter untersuchter Salzlösung enthielten, und deren Farbe strohgelb war[1]).

In die wässerigen Lösungen konnten mittels einer Bürette successiv gemessene Quanta der untersuchten Säure eingeführt werden, und um die Methylorangekonzentration bei dieser Operation konstant zu halten, enthielt die zugesetzte Säurelösung, deren Titer für Essigsäure $5{\cdot}4 . 10^{-2}$ Mol/Liter und für Salzsäure $2{\cdot}5 . 10^{-3}$ Mol/Liter gewählt wurde, auch $6{\cdot}55 . 10^{-6}$ Mol/Liter Methylorange. Von der zweiten Bürette wurde zu der salzhaltigen Methylorangelösung die Säurelösung zugesetzt, welche gleiche Konzentration von Salz und Methylorange mit ihr enthielt, so dass, während successiver Zusätze nur die Säurekonzentration variiert wurde. Der Ausgangstiter der salzhaltigen Säurelösung, die in die zweite Bürette eingegossen wurde, wurde so gewählt, dass sie ungefähr bei gleichen Zusätzen dieselbe Farbe in der Methylorange-Salzlösung hervorrief als die Mustersäurelösung in wässerigem Methylorange (erste Bürette und erster Glaszylinder).

Weil es schwerer ist, über die Gleichheit als über Ungleichheit der Färbung zu urteilen, so erwies es sich als vorteilhafter, die Grenzen, bei welchen die untersuchte Lösung etwas schwächer und etwas stärker gefärbt als die Musterlösung erscheint, zu bestimmen und deren Mittel als massgebend für die Gleichheit der beiden Farbentöne zu betrachten.

Jede Versuchsreihe bestand im successiven Zusetzen von der ersten Bürette zu im ersten Glaszylinder enthaltenen 25 ccm wässeriger Methylorangelösung von:

0·5, 1·5, 3, 5, 8, 12·5, 25 ccm Essigsäurelösung,

oder: 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 ccm Salzsäurelösung

und successiver Bestimmung der Anzahl von ccm der salzhaltigen Säurelösung (zweite Bürette), die zur salzhaltigen Methylorangelösung (zweiter Zylinder) zugesetzt werden muss, um die gleiche Färbung mit der Musterlösung (erster Zylinder) hervorzurufen.

---

[1]) Zur Bereitung sämtlicher Lösungen wurde nur kohlensäurefreies Wasser verwendet.

Sämtliche Konzentrationen sind hier in Mol/Liter angegeben, was besonders bei konzentrierten Salzlösungen von der thermodynamisch richtigen Konzentrationsbestimmung als:

$$\frac{\text{Mol gelöster Stoff}}{\text{Mol Lösungsmittel} + \text{Mol gelöster Stoff}}$$

etwas abweicht. Da aber keine allgemeinen quantitativen Gesetze aufgestellt worden sind, so konnte man auf die Umrechnung des ganzen experimentellen Materials verzichten, welcher Umstand jedenfalls ohne merklichen Einfluss auf die Resultate geblieben ist.

Vergleich von Essigsäure mit Salzsäure.

In erster Linie sollte festgestellt werden, ob die Farbe der Methylorangelösungen nur von der Wasserstoffionenkonzentration oder auch von der Individualität der Säure abhängt. Zu diesem Zwecke wurden Essigsäure und Salzsäure miteinander verglichen. Es erwies sich, dass die beiden Säuren bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration nicht genau denselben Farbenton mit Methylorange liefern. Bei Essigsäure sind alle Töne reizend und lebhaft, bei Salzsäure tot und verblasst, so dass es gewissermassen bedrückend wirkt, gleich nach der Essigsäure mit Salzsäure zu arbeiten. Jedenfalls ist die Farbenintensität bei respektiven Konzentrationen in beiden Fällen dieselbe, was den Vergleich der Färbung gestattet. In der Tabelle 1 sind Methylorange ($6{\cdot}55 \,.\, 10^{-6}$ Mol/Liter)-farbentöne, welche den hier angewandten Wasserstoffionenkonzentrationen der Essigsäure und Salzsäure entsprechen, angeführt.

Tabelle 1.

	$C_{H^{\cdot}}$	Essigsäure	Salzsäure
0	0	Strohgelb	Strohgelb
1	$1{\cdot}28 \,.\, 10^{-4}$	Orangegelb	Orangegelb } mit kupfernem Tone
2	2·32	Champagne	Orange } mit kupfernem Tone
3	3·18	Champagne-Saumon	Orange! } mit kupfernem Tone
4	3·96	Saumon!	Orange-Rosa mit kupfernem Tone
5	4·77	Orangerosa	Orange-Rosa mit kupfernem Tone
6	5·60	Orangerosa!	Orange-Rosa mit kupfernem Tone
7	6·88	Rosa (mit orang. Tone)	Rosa mit kupfernem Tone

In den folgenden Tabellen bedeutet $n_1 (HCl)$ die Anzahl ccm der $2{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}$-norm. Salzsäure, $n_2 (E)$ diejenige der $5{\cdot}4 \,.\, 10^{-2}$-norm. Essigsäure, die zu 25 ccm Methylorangelösung allmählich zugesetzt wird.

Hier und weiter bedeuten nebeneinander stehende n_1- und n_2-Werte die respektive Anzahl ccm, die denselben Farbenton hervorrufen.

Tabelle 2.

Vergleich von Salzsäure mit Essigsäure. Erste Versuchsreihe vom 25. VI. 10.

	$n_1(HCl)$		$n_2(E)$	$n_1(HCl)$	$n_2(E)$		Mittel $n_1(HCl)$	Mittel $n_2(E)$
1	1·9 / 2·1	2·0	0·5	2·0	0·52	0·45 / 0·6	1·96	0·5
2	—	3·3	1·5	3·3	1·62	1·5 / 1·75	3·17	1·5
3	4·2 / 4·55	4·37	3·0	4·4	3·15	2·95 / 3·35	4·27	3·0
4	5·17 / 5·55	5·36	5·0	5·36	5·02	4·85 / 5·2	5·36	5·0
5	6·4 / 7·2	6·8	8·0	6·8	8·0	7·5 / 8·5	6·8	8·0
6	7·95 / 8·17	8·06	12·55	8·0	12·5	—	8·0	12·5
7	—	—	—	9·0	20·0	—	9·0	20·0
8	9·5 / 9·9	9·7	25·0	—	—	—	9·7	25·0

Tabelle 3.

Dasselbe. Zweite Versuchsreihe vom 27. VI. 10.

	$n_1(HCl)$		$n_2(E)$	$n_1(HCl)$	$n_2(E)$		Mittel $n_1(HCl)$	Mittel $n_2(E)$
1	1·95 / 2·07	2·01	0·5	2·0	0·5	0·4 / 0·6	2·0	0·5
2	3·15 / 3·4	3·27	1·5	3·25	1·5	1·35 / 1·65	3·26	1·5
3	4·17 / 4·51	4·34	3·0	4·34	2·9	2·8 / 3·0	4·41	3·0
4	5·27 / 5·83	5·55	5·0	5·55	4·95	4·8 / 5·1	5·57	5·0
5	6·8 / 7·15	6·97	8·0	6·97	8·12	7·85 / 8·4	6·92	8·0
6	8·2 / 8·6	8·4	12·5	—	—	—	8·4	12·5
7	—	—	—	—	—	—	—	—
8	9·85 / 10·5	10·17	25·0	—	—	—	10·17	25·0

Die Berechnung aus dem Mittelwerte dieser beiden Versuchsreihen ergab für die respektiven Wasserstoffionenkonzentrationen in Salzsäure und Essigsäure, die gegen Methylorange gleichwertig erscheinen, folgende Werte:

Tabelle 4.

	$n_2(E)$	$n_1(HCl)$	$C_{H^\cdot}(E)$	$C_{H^\cdot}(HCl)$	$\frac{C_{H^\cdot}(HCl)}{C_{H^\cdot}(E)}$
1	0·5	1·98	$1·28.10^{-4}$	$1·83.10^{-4}$	1·43
2	1·5	3·21	2·32	2·84	1·23
3	3·0	4·34	3·18	3·70	1·16
4	5·0	5·46	3·96	4·48	1·13
5	8·0	6·86	4·77	5·38	1·13
6	12·5	8·2	5·60	6·17	1·10
7	20·0	9·1	6·48	6·67	1·03
8	25·0	9·9	6·88	7·09	1·03

Aus den Zahlenwerten der letzten Kolumne muss man schliessen, dass, ceteris paribus, Methylorange im untersuchten Konzentrationsintervalle empfindlicher gegen Essigsäure als gegen Salzsäure ist; da aber die $\frac{C_{H^\cdot}(HCl)}{C_{H^\cdot}(E)}$-Werte mit zunehmender Konzentration stetig fallen, muss sich dieses Verhältnis umkehren, und schon bei der Wasserstoffionenkonzentration, die gegen 1.10^{-3} liegt, Salzsäure wirksamer als Essigsäure erscheinen. Dies entspricht der wohlbekannten Tatsache, dass ein Tropfen mässig konzentrierter Salzsäure eine so intensive rote Färbung des Methylorange hervorruft, wie sie durch die grössten Zusätze von schwach dissociierten Säuren nie erreicht werden kann. Im letzten Falle wird das Rot immer von einer starken Beimischung des Orange begleitet.

Durch die hier erörterten Verhältnisse wird Herrn V. H. Veleys[1]) Einwand, dass die durch Kohlensäure in Gegenwart von Neutralsalzen und speziell Chloriden hervorgerufene Rosafärbung des Methylorange der kraft des doppelten Umtausches ausgeschiedenen Salzsäure zugeschrieben werden müsse, endgültig widerlegt. Im Gegenteil wird in solchen Fällen immer im Wasserstoffionenkonzentrationsintervalle, das unter 10^{-3} liegt, die ausgeschiedene Salzsäure die Farbintensität zu schwächen streben.

Die Absorptionsspektren des Methylorange in Gegenwart von Salzsäure und Essigsäure sollen ganz verschieden ausfallen und werden vielleicht etwas Licht über die sich hier abspielenden chemischen Prozesse werfen. Hier möchte ich nur andeuten, dass sich die Essigsäure-Methylorange- zur Salzsäure-Methylorangefarbe verhält wie die der Strontium- zur Lithiumflamme, was auf eine starke Absorption im

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 464 (1908).

Falle von Salzsäure im Gebiete des Orangen hinweist, welche bei Essigsäure fehlt.

Dieses Verhältnis wird durch Zusätze von Neutralsalzen bis zu sehr grossen Konzentrationen nicht geändert; die charakteristischen Farbentöne bleiben immer wie bei Essigsäure so bei Salzsäure bestehen, und während man die Essigsäure- und Salzsäure-Methylorangelösungen auf den ersten Blick ganz sicher voneinander unterscheiden kann, so gelingt es nicht, nur nach der Farbe zu beurteilen, ob man eine rein wässerige oder salzhaltige Lösung der Säure hat. Deswegen ist es viel leichter und nicht so anstrengend, die wässerige und die salzhaltige Lösung einer und derselben Säure zu vergleichen, als die Lösungen zweier Säuren miteinander. Gewiss wird auch die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der kolorimetrischen Methode im ersten Falle viel grösser.

II. Wechselwirkung zwischen Methylorange und Salzen.

Allgemeines.

Der Untersuchung der Neutralsalzwirkung muss man diejenige der Wechselwirkung zwischen Methylorange und Neutralsalzen, die ganz bedeutend und mannigfaltig ist, vorausschicken.

Mit Methylorange versetzte Salzsäurelösungen erfahren meistenteils durch Salzzusatz eine Verstärkung ihrer Farbe. Da Salzsäure im untersuchten Konzentrationsintervalle als vollständig dissociiert angesehen werden kann, und da weiter der Zusatz gleichnamiger Ionen ihren Dissociationszustand herabdrückt, so kann hier die Farbeverstärkung nur von zwei Ursachen abhängen: erstens von der durch Neutralsalzwirkung hervorgerufenen Änderung des Dissociationszustands des Methylorange, zweitens durch chemische Wechselwirkung zwischen den Salzen und dem Methylorange, welche sich wahrscheinlich in der Änderung seines Hydratationszustands oder in der Bildung komplexer Moleküle äussert. Da weiter Methylorange wie die meisten Farbstoffe wahrscheinlich in kolloidalem Zustande vorhanden ist, können auch für diesen Zustand charakteristische Erscheinungen hervortreten. Da keine von diesen Ursachen eliminiert werden kann, so werden sie weiter alle einfach als Wechselwirkung zwischen Methylorange und Salzen aufgefasst.

Bei längerm Aufbewahren erleiden alle salzhaltigen Lösungen von Methylorange in Gegenwart von Salzsäure wie auch Essigsäure eine tiefgreifende Veränderung, die in allmählicher Schwächung des Farbentons besteht, was auf eine anscheinend irreversible Reaktion, welche

sich zwischen Methylorange und den Salzen vollzieht, hinweist. In manchen Fällen wird die Schwächung der Farbe schon am zweiten Tage nach der Bereitung der Lösung wahrgenommen, in andern Fällen erst nach einer Woche. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses scheint am grössten bei Kaliumbromid zu sein, und die Erscheinung selbst wurde zuerst bei der Untersuchung von Kaliumbromid und Essigsäure beobachtet und dann erst auch bei andern Salzen bewiesen. Deswegen sind weiter alle Messungen, die nach der Beobachtung dieser Veränderung ausgeführt wurden, an verschiedenen Tagen nach der Bereitung der Lösungen wiederholt und mit dem Datum versehen worden, um der Geschwindigkeit des hier sich abspielenden Prozesses Rechnung zu tragen.

Anderseits ergeben gleich nach der Bereitung untersuchte Lösungen sehr schwankende Resultate. Es wurde festgestellt, dass, um konstante Werte zu erhalten, man wenigstens eine halbe bis eine Stunde warten muss, ehe mit den Messungen begonnen werden darf. Aber es möge hier bemerkt werden, dass auch rein wässerige Methylorangelösungen gleich nach der Bereitung oder Verdünnung konzentrierterer Lösungen in anderer Weise gegen Wasserstoffionen empfindlich sind als nach der Herstellung des Gleichgewichts. Von diesem Augenblick an aber bleiben rein wässerige Lösungen von Methylorange und Säuren wochenlang unverändert oder ändern sich im Vergleiche zu salzhaltigen Lösungen sehr langsam.

Allen diesen Verhältnissen wurde bei der Bearbeitung des experimentellen Materials Rechnung getragen. Zur Erläuterung folgender Tabellen vgl. S. 432—433. $n_1 (H_2O)$ und $n_2 (KCl)$ bedeuten resp. die Anzahl ccm der wässerigen Salzsäure (Titer $2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$) und salzhaltigen Salzsäure (Titer am Kopfe jeder Tabelle angegeben), welche zu je 25 ccm rein wässeriger (1) und salzhaltiger (2) Methylorangelösung zugesetzt wurden. Bei den Versuchen wurden bald die wässerigen, bald die salzhaltigen Lösungen als Muster angewandt, bei mit ihnen verglichenen Lösungen sind untere und obere Grenze und ihr Mittel angegeben. Der Mittelwert der Quotienten n_1/n_2 dient zur Berechnung der Säurekonzentration in der salzhaltigen Lösung.

Der Ordnungstag, an welchem nach der Bereitung der Lösungen die Messungen ausgeführt worden sind, ist mit römischen Ziffern bezeichnet. Mit verschiedenen Ausgangslösungen ausgeführte Messungen sind mit Bezeichnungen L. A (Lösung A) und L. B versehen.

Kaliumchlorid.

1. $^1/_{10}$-norm. KCl.

Tabelle 5.

$^1/_{10}$ $KCl + 2{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}$ HCl. I. d. 24. VI. 10.

	$n_1\,(H_2O)$	$n_2\,(KCl)$		n_1/n_2	$n_1\,(H_2O)$		$n_2\,(KCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	2·0	2·51	2·45, 2·57	0·80	2·05, 2·35	2·2	2·51	0·88	0·84
2	3·0	3·7	3·5, 3·9	0·81	2·92, 3·16	3·04	3·7	0·82	0·82
3	4·0	5·15	5·05, 5·25	0·78	3·85, 4·20	4·02	5·12	0·78	0·78
4	5·0	6·43	6·31, 6·55	0·75	5·0, 5·2	5·1	6·4	0·80	0·77
5	6·0	7·82	7·7, 7·95	0·77	5·9, 6·32	6·11	7·8	0·78	0·77
6	7·0	8·94	8·7, 9·18	0·78	—	—	—	—	0·78
7	8·05	10·25	10·0, 10·5	0·78	—	8·0	10·2	0·78	0·78
8	10·0	13·25	12·5, 14·0	0·76	9·7, 10·1	9·9	13·0	0·76	0·76

Tabelle 6.

$^1/_{10}$ KCl. C_1/C_2-Werte.

	$C_1\,(H_2O)$	$C_2\,(KCl)$	C_1/C_2
1	$1{\cdot}85 \,.\, 10^{-4}$	$2{\cdot}17 \,.\, 10^{-4}$	0·85
2	2·67	3·21	0·83
3	3·44	4·25	0·81
4	4·16	5·15	0·81
5	4·84	5·91	0·82
6	5·47	6·60	0·83
7	6·06	7·26	$0{\cdot}83_5$
8	7·14	8·26	0·83
		Mittel	$0{\cdot}82_5$

Tabelle 5 bedarf keiner Erläuterung. Aus den Mittelwerten n_1/n_2 sind in Tabelle 6 die resp. Salzsäurekonzentrationen in rein wässeriger Lösung $C_1\,(H_2O)$ und salzhaltiger Lösung $C_2\,(KCl)$ und ihr Verhältnis berechnet. Es folgt aus diesen Zahlen, dass Salzsäure in Gegenwart von $^1/_{10}$-norm. Kaliumchlorid eine schwächere Färbung mit Methylorange liefert als in wässeriger Lösung, was auf eine kleinere Wasserstoffionenkonzentration gemäss der Vergrösserung der Chlorionenkonzentration hindeutet. Das Verhältnis $C_1\,(H_2O)/C_2\,(KCl) = 0{\cdot}83$ sollte in dieser Weise dem Dissociationsgrade von Salzsäure in $^1/_{10}$-norm. Chlorkaliumlösung entsprechen.

Eine zweite Versuchsreihe, die während eines Gewitters bei sehr ungünstigem Lichte ausgeführt wurde, ergab im Mittel $C_1/C_2 = 0{\cdot}85$.

2. 1/4-norm. KCl.

Tabelle 7.

1/4 $KCl + 2{\cdot}5 . 10^{-8}$ HCl. I. d. 15. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KCl)		n_1/n_2	n_1 (H_2O)		n_2 (KCl)	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	2·0	2·9	{ 2·8 3·0	0·69	1·9 2·05 }	1·97	2·92	0·67	0·68
2	3·0	4·28	{ 4·2 4·36	0·70	2·95 3·10 }	3·02	4·25	0·71	0·70
3	4·0	5·59	{ 5·5 5·68	0·72	—	4·0	5·55	0·72	0·72
4	5·0	6·76	{ 6·68 6·84	0·74	—	5·0	6·8	0·74	0·74
5	6·0	8·0	{ 7·9 8·1	0·75	5·8 5·96 }	5·88	8·0	0·73	0·74
6	7·0	9·36	{ 9·2 9·52	0·75	—	—	—	—	0·75
7	8·05	11·05	—	0·75	7·86 8·04 }	7·95	11·0	0·72	0·74
8	9·45	13·1	—	0·73	9·48 9·60 }	9·54	13·35	0·71	0·72

Tabelle 8.

Dasselbe. II. d. 16. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KCl)		n_1/n_2
1	2·0	2·85	{ 2·8 2·9	0·70
2	3·0	4·15	{ 4·1 4·2	0·72
3	4·0	5·43	{ 5·36 5·50	0·75
4	5·0	6·7	{ 6·6 6·8	0·75
5	6·0	7·9	{ 7·8 8·0	0·76
6	—	—	—	—
7	8·04	11·25	{ 10·5 12·0	0·72
8	—	—	—	—

Tabelle 9.

1/10 KCl. I. C_1/C_2-Werte.

	C_1 (H_2O)	C_2 (KCl)	C_1/C_2
1	1·85 . 10⁻⁴	2·89 . 10⁻⁴	0·64
2	2·67	3·59	0·74
3	3·44	4·44	0·77
4	4·16	5·32	0·78
5	4·84	6·06	0·80
6	5·47	6·86	0·80
7	6·06	7·69	0·79
8	7·14	8·93	0·80
		Mittel	0·78

Wie man aus der letzten Kolumne der Tabelle 9 sieht, ist die Dissociation noch mehr zurückgedrängt ($C_1/C_2 = 0{\cdot}78$) als im Falle von 1/10-norm. Chlorkalium, was wegen Vergrösserung der Chlorionenkonzentration zu erwarten war.

Am zweiten Tage nach der Bereitung blieb die Lösung, wie aus der Tabelle 8 folgt, unverändert (vgl. n_1/n_2-Werte der Tabellen 7 und 8).

3. ½-norm. *KCl.*

Tabelle 10.

½ $KCl + 2{\cdot}5 . 10^{-3}$ *HCl.* I. d. 14. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KCl)		n_1/n_2	n_1 (H_2O)		n_2 (KCl)	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	2·0	3·0	{ 2·85, 3·15	0·67	—	2·0	3·0	0·67	0·67
2	3·02	4·2	{ 4·15, 4·25	0·72	—	3·02	4·2	0·72	0·72
3	4·0	5·25	—	0·76	4·0, 4·1 }	4·05	5·29	0·76	0·75
4	5·04	6·4	—	0·79	4·92, 5·20 }	5·06	6·4	0·79	0·78
5	6·0	7·5	—	0·80	—	6·2	7·5	0·83	0·82
6	7·0	8·6	—	0·81	—	7·05	8·6	0·82	0·82
7	8·02	9·5	—	0·84	—	—	—	—	0·84
8	10·0	11·35	{ 11·2, 11·5	0·88	—	9·92	11·0	0·90	0·89

Tabelle 11.

Dasselbe. II. d. 15. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KCl)		n_1/n_2
1	2·0	3·02	{ 2·95, 3·10	0·66
2	3·0	4·25	—	0·72
3	4·0	5·4	{ 5·35, 5·45	0·74
4	5·0	6·46	{ 6·3, 6·62	0·77
5	6·0	7·47	{ 7·4, 7·55	0·80
6	—	—	—	—
7	8·0	9·5	—	0·84
8	10·0	11·45	{ 11·2, 11·7	0·87

Tabelle 12.

½ *KCl.* I. C_1/C_2-Werte.

	C_1 (H_2O)	C_2 (KCl)	C_1/C_2
1	$1{\cdot}85 . 10^{-3}$	$2{\cdot}50 . 10^{-4}$	0·74
2	2·67	3·57	0·75
3	3·44	4·40	0·78
4	4·16	5·10	0·82
5	4·84	5·72	0·85
6	5·47	6·39	0·86
7	6·06	6·87	0·88
8	7·14	7·70	0·92

Hier macht sich schon die Wechselwirkung zwischen Methylorange und Kaliumchlorid bemerkbar. Die Zahlen der letzten Kolumne der Tabelle 12, obgleich sie nach dem Massenwirkungsgesetze kleiner als die resp. Zahlen der Tabelle 9 werden sollten, beginnen zuzunehmen.

Die Gegenwart von 1/2-norm. Kaliumchlorid verursacht also eine grössere Empfindlichkeit des Methylorange.

Am zweiten Tage (Tabelle 11) bleiben die Zahlen unverändert.

4. 1-norm. *KCl.*

Tabelle 13.

1 $KCl + 2{\cdot}5 . 10^{-3}$ HCl. I. d. 13. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KCl)		n_1/n_2
1	2·0	2·75	{ 2·5 3·0	0·73
2	3·0	3·85	{ 3·8 3·9	0·78
3	4·0	4·7	—	0·85
4	5·0	5·4	{ 5·1 5·7	0·93
5	6·0	6·5	{ 6·3 6·7	0·92
6	7·0	7·35	{ 7·25 7·5	0·95
7	8·05	8·1	—	0·99
8	10·05	9·6	{ 9·5 9·7	1·04
1	1·93	2·77	—	0·70
3	4·12	4·18	—	0·86
4	5·0	5·4	—	0·93

Tabelle 14.

Dasselbe. II. d. 14. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KCl)		n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	2·0	2·75	{ 2·7 2·8	0·73	0·72
2	3·0	3·7	—	0·81	0·80
3	4·0	4·72	{ 4·64 4·8	0·84	0·85
4	5·0	5·4	—	0·93	0·93
5	6·03	6·17	{ 6·10 6·24	0·98	0·95
6	7·0	7·05	—	0·99	0·97
7	8·0	7·9	—	1·01	1·00
8	10·0	9·4	{ 9·3 9·5	1·06	1·05

Tabelle 15.

1 KCl. Mittel I und II. C_1/C_2-Werte.

	C_1 (H_2O)	C_2 (KCl)	C_1/C_2
1	$1{\cdot}85 . 10^{-4}$	$2{\cdot}50 . 10^{-4}$	0·74
2	2·67	3·24	0·82
3	3·44	3·96	0·87
4	4·16	4·44	0·94
5	4·84	5·04	0·96
6	5·47	5·60	0·98
7	6·06	6·06	1·00
8	7·14	6·95	1·03

Die Wechselwirkung zwischen Methylorange und dem Salze ist noch mehr ausgeprägt als im vorigen Falle (C_1/C_2-Werte grösser als in der Tabelle 12).

Am zweiten Tage hat sich die Lösung nicht geändert, so dass die Zahlen der Tabelle 14 zur Berechnung des Mittelwerts von n_1/n_2 verbraucht wurden.

5. $^3/_2$-norm. KCl.

Tabelle 16.

$^3/_2$ $KCl + 1·25 . 10^{-3}$ HCl. I. d. 25. VI. 10.

	$n_1\,(H_2O)$	$n_2\,(KCl)$		n_1/n_2		$n_1\,(H_2O)$	$n_2\,(KCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	2·0	2·1	{1·9, 2·3}	0·95	{1·8, 2·2}	2·0	2·15	0·93	0·94
2	3·0	3·05	{2·95, 3·15}	0·99	{2·85, 3·15}	3·0	3·03	0·99	0·99
3	4·0	3·91	{3·83, 4·0}	1·02	—	4·1	3·92	1·04	1·03
4	5·0	4·7	—	1·06	{5·05, 5·25}	5·15	4·8	1·07	1·07
5	6·0	5·4	—	1·11	{6·15, 6·30}	6·22	5·4	1·15	1·13
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	8·0	7·0	—	1·14	{8·15, 8·40}	8·27	7·0	1·18	1·16
8	10·0	8·5	{8·0, 9·0}	1·18	{10·2, 10·6}	10·4	8·5	1·22	1·20

Tabelle 17.

Dasselbe. II. d. 26. VI. 10.

	$n_1\,(H_2O)$	$n_2\,(KCl)$		n_1/n_2
1	2·0	2·87	—	0·70
2	3·0	4·28	{4·2, 4·36}	0·70
3	4·0	5·35	{5·2, 5·5}	0·74
4	5·0	6·65	{6·4, 6·9}	0·75
5	6·0	8·1	{8·0, 8·2}	0·75
7	8·0	10·5	{10·0, 11·0}	0·76
8	10·0	13·5	{13·0, 14·0}	0·72

Tabelle 18.

$^3/_2$ KCl. I. C_1/C_2-Werte.

	$C_1\,(H_2O)$	$C_2\,(KCl)$	C_1/C_2
1	1·85 . 10^{-4}	1·33 . 10^{-4}	1·39
2	2·67	1·79	1·49
3	3·44	2·27	1·52
4	4·16	2·69	1·55
5	4·84	3·06	1·58
7	6·06	3·74	1·62
8	7·14	4·40	1·63

Der Vergleich von Tabelle 17 mit 16 weist auf eine sehr starke Veränderung der untersuchten Lösung am zweiten Tage hin.

6. 2-norm. *KCl.*

Tabelle 19.

2 $KCl + 1{\cdot}25 . 10^{-3}$ *HCl.* L. A. I. d. 27. VI. 10 (Präparat von Kahlbaum).

	$n_1 (H_2O)$	$n_2 (KCl)$		n_1/n_2	$n_1 (H_2O)$		$n_2 (KCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	2·0	2·7	2·65 / 2·75	0·74	—	2·1	2·72	0·76	0·75
2	3·0	3·65	3·5 / 3·8	0·82	2·8 / 3·2	3·0	3·65	0·82	0·82
3	4·0	4·6	4·5 / 4·7	0·87	4·0 / 4·2	4·1	4·6	0·89	0·88
4	5·0	5·45	5·4 / 5·5	0·92	5·0 / 5·2	5·1	5·45	0·93	0·93
5	6·0	6·3	—	0·95	6·0 / 6·3	6·15	6·3	0·97	0·96
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	8·0	7·9	7·8 / 8·0	1·01	—	8·3	7·92	1·05	1·03
8	10·0	9·3	9·0 / 9·6	1·07	10·13 / 10·35	10·24	9·25	1·11	1·09

Tabelle 20.

2 $KCl + 1{\cdot}25 . 10^{-3}$ *HCl.* L. B. I. d. 26. VI. 10 (Präparat von Merck).

	$n_1 (H_2O)$	$n_2 (KCl)$		n_1/n_2	$n_1 (H_2O)$		$n_2 (KCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	2·0	2·7	2·65 / 2·75	0·74	1·85 / 1·95	1·9	2·68	0·71	0·73
2	3·0	3·6	3·5 / 3·7	0·83	—	2·8	3·6	0·78	0·81
3	4·0	4·65	—	0·86	3·8 / 4·0	3·9	4·55	0·86	0·86
4	5·0	5·45	5·38 / 5·56	0·93	4·8 / 5·2	5·0	5·55	0·90	0·92
5	6·0	6·3	6·2 / 6·4	0·95	5·7 / 6·1	5·9	6·3	0·95	0·95
6	7·0	7·2	7·0 / 7·4	0·97	—	—	—	—	0·97
7	8·0	8·05	7·9 / 8·2	1·00	—	8·0	8·03	1·00	1·00
8	10·0	9·65	9·4 / 9·9	1·04	—	10·1	9·65	1·05	1·05

Tabelle 21.

2 *KCl.* C_1/C_2-Werte (Mittel aus Tabellen 19 und 20).

	$C_1 (H_2O)$	$C_2 (KCl)$	C_1/C_2
1	$1{\cdot}85 . 10^{-4}$	$1{\cdot}19 . 10^{-4}$	1·52
2	2·67	1·59	1·68
3	3·44	1·94	1·77
4	4·16	2·23	1·86
5	4·84	2·51	1·93
6	5·47	2·79	1·96
7	6·06	3·00	2·02
8	7·14	3·41	2·09

Die Daten für $^3/_2$- und 2-norm. Chlorkalium (§§ 5 und 6) zeigen anschaulich, wie ungeheuer gross die Wechselwirkung zwischen Methylorange und dem Salze bei höhern Konzentrationen ist. Bei 2-norm. Chlorkaliumlösung erscheint die Farbe des Methylorange fast zweimal so stark als in wässeriger Lösung bei derselben Säurekonzentration. Deswegen musste man, um beide Farben vergleichen zu können, die Ausgangssäurekonzentration der Chlorkaliumlösungen bis zu $1{\cdot}25^{-3}$-norm. verringern. In wässeriger Lösung blieb dieselbe wie immer $2{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}$. Eine so starke Wirkung schien so unerwartet, dass zu ihrer Prüfung zwei ganz verschiedene Ausgangspräparate, nämlich von Kahlbaum und Merck, verwendet wurden, welche jedenfalls dasselbe Resultat ergaben (Tabellen 19 und 20).

Weil für die Hervorrufung derselben Farbe eine zweimal so grosse Salzsäurekonzentration im Falle der rein wässerigen Lösung wie im Falle der salzhaltigen erforderlich ist, so kann man schliessen, dass Methylorange in Gegenwart von 2-norm. Chlorkalium seine Empfindlichkeit mehr als zweimal vergrössert.

Natriumchlorid.

1. $^1/_{10}$-norm. $NaCl$.

Tabelle 22.

$^1/_{10}$ $NaCl + 2{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}$ HCl. I. d. 20. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 ($NaCl$)	n_1/n_2	n_1 (H_2O)	n_2 ($NaCl$)	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	2·0	1·65 {1·6; 1·7}	1·21	{1·9; 2·1} 2·0	1·65	1·21	1·21
2	3·0	2·75 {2·6; 2·9}	1·09	{2·9; 3·1} 3·0	2·78	1·08	1·09
3	4·0	3·9 {3·8; 4·0}	1·02	{3·8; 4·18} 3·99	3·9	1·02	1·02
4	5·0	5·02 {4·8; 5·25}	1·00	{4·9; 5·0} 4·95	5·0	0·99	1·00
5	6·0	6·28 {6·16; 6·40}	0·95	{5·78; 6·16} 5·97	6·3	0·95	0·95
6	—	— —	—	— —	—	—	—
7	8·0	8·45 {8·0; 8·9}	0·95	{7·7; 8·1} 7·9	8·45	0·93	0·94
8	10·0	11·0 {10·5; 11·5}	0·91	— 10·0	11·0	0·91	0·91

Tabelle 23.

Dasselbe. II. d. 21. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 ($NaCl$)		n_1/n_2
1	2·0	1·55	{1·50, 1·60}	1·29
2	3·0	2·7	—	1·11
3	4·0	3·8	—	1·05
4	5·0	4·9	{4·7, 5·1}	1·02
5	6·0	6·1	{5·9, 6·3}	0·98
7	8·0	8·3	{8·0, 8·6}	0·96
8	10·05	10·5	{10·0, 11·0}	0·96

Tabelle 24.

$^1/_{10}$ $NaCl$. I. C_1/C_2-Werte.

	C_1 (H_2O)	C_2 ($NaCl$)	C_1/C_2
1	$1·85 . 10^{-4}$	$1·55 . 10^{-4}$	1·20
2	2·67	2·50	1·07
3	3·44	3·38	1·02
4	4·16	4·20	0·99
5	4·84	5·04	0·96
7	6·07	6·35	0·95
8	7·14	7·64	0·93

2. $^1/_4$-norm. $NaCl$.

Tabelle 25.

$^1/_4$ $NaCl + 2·5 . 10^{-3}$ HCl. I. d. 19. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 ($NaCl$)		n_1/n_2		n_1 (H_2O)	n_2 ($NaCl$)	n_1/n_2	Mittel aus Tab. 25 und 26 n_1/n_2
1	2·0	1·6	{1·5, 1·7}	1·25	{1·95, 2·05}	2·0	1·6	1·25	1·23
2	3·0	2·7	{2·6, 2·8}	1·11	{2·9, 3·12}	3·01	2·7	1·11	1·10
3	4·0	3·82	{3·68, 3·96}	1·05	{3·88, 4·18}	4·03	3·88	1·04	1·05
4	5·0	4·9	{4·8, 5·0}	1·02	{4·80, 5·12}	4·96	4·9	1·01	1·01
5	6·0	6·05	{5·9, 6·2}	0·99	{5·80, 6·26}	6·03	6·04	1·00	1·00
6	7·0	7·1	{6·9, 7·3}	0·98	—	—	—	—	0·98
7	8·0	8·2	{8·1, 8·3}	0·97	{7·8, 8·0}	7·9	8·2	0·96	0·96
8	10·0	10·45	{10·3, 10·6}	0·96	{9·5, 10·3}	9·9	10·34	0·96	0·96

Während bei kleinern Konzentrationen, bei welchen die Gesetze der verdünnten Lösungen gelten, Kaliumchlorid sich ganz normal verhält, steigert Natriumchlorid die Empfindlichkeit des Methylorange, so dass in seiner Gegenwart Salzsäure eine stärkere Färbung mit Methylorange gibt als in rein wässeriger Lösung. Weil diese Wirkung schon bei so kleiner Konzentration wie $^1/_{10}$-norm. auftritt, muss man vermuten, dass sie von anderer Art ist als beim Kaliumchlorid. In dieser Weise tritt hier die Individualität des Natriumchlorids ganz deutlich

Tabelle 26.

Dasselbe. II. d. 20. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 ($NaCl$)		n_1/n_2
1	2·0	1·7	1·6, 1·8	1·18
2	3·0	2·77	2·7, 2·84	1·08
3	4·0	3·8	—	1·05
4	5·0	4·93	4·72, 5·14	1·01
5	6·0	6·0	5·8, 6·2	1·00
6	—	—	—	—
7	8·0	8·35	8·2, 8·5	0·96
8	10·0	10·5	10·0, 11·0	0·95

Tabelle 27.

$^1/_4$ $NaCl$. I und II. C_1/C_2-Werte.

	C_1 (H_2O)	C_2 ($NaCl$)	C_1/C_2
1	1·85 . 10−4	1·53 . 10−4	1·21
2	2·67	2·46	1·09
3	3·44	3·31	1·04
4	4·16	4·12	1·01
5	4·84	4·84	1·00
6	5·47	5·56	0·96
7	6·06	6·22	0·97
8	7·14	7·38	0·97

auf, während Kaliumchlorid in demselben Konzentrationsgebiete bloss additive und keine spezifischen Eigenschaften aufweist. Der Umstand, dass die C_1/C_2-Werte von $^1/_{10}$- zu $^1/_4$-norm. Natriumchlorid etwas zunehmen, während sie bei Kaliumchlorid abnehmen, bestätigt diese Auffassungsweise.

Eine Veränderung mit der Zeit ist nicht bemerkt worden, so dass am zweiten Tage ausgeführte Versuche zur Berechnung des Mittelwerts von n_1/n_2 dienen konnten.

3. 1-norm. $NaCl$.

Tabelle 28.

1 $NaCl$ + 1·76 . 10−3 HCl. I. d. 22. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 ($NaCl$)		n_1/n_2		n_1 (H_2O)	n_2 ($NaCl$)	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	2·0	1·45	—	1·38	2·02, 2·22	2·12	1·47	1·37	1·37
2	3·0	2·56	2·43, 2·69	1·17	2·85, 3·05	2·95	2·53	1·17	1·17
3	4·02	3·68	3·5, 3·68	1·09	—	4·0	3·68	1·09	1·09
4	5·0	4·7	—	1·06	5·0, 5·2	5·1	4·72	1·08	1·07
5	6·03	5·75	—	1·05	6·08, 6·22	6·1	5·75	1·06	1·06
6	7·04	6·75	6·6, 6·9	1·04	6·8, 7·2	7·0	6·7	1·04	1·04
7	8·0	7·8	7·6, 8·0	1·02	—	8·05	7·7	1·04	1·03
8	10·0	9·75	9·5, 10·0	1·02	10·2, 10·5	10·35	9·75	1·06	1·04

Tabelle 29.

Dasselbe. III. d. 24. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 ($NaCl$)		n_1/n_2
1	2·0	2·7	{ 2·6 2·8	0·74
2	3·0	3·8	{ 3·7 3·9	0·79
3	4·0	4·9	{ 4·7 5·1	0·82
4	5·0	5·92	{ 5·7 6·15	0·84
5	6·0	7·1	{ 7·0 7·2	0·84
6	—	—	—	—
7	8·0	9·0	—	0·89
8	10·0	11·2	{ 11·0 11·4	0·89

Tabelle 30.

1 $NaCl$. I. C_1/C_2-Werte.

	C_1 (H_2O)	C_2 ($NaCl$)	C_1/C_2
1	1·85 . 10^{-4}	0·97 . 10^{-4}	1·91
2	2·67	1·64	1·63
3	3·44	2·26	1·52
4	4·16	2·77	1·50
5	4·84	3·26	1·48
6	5·47	3·72	1·47
7	6·06	4·16	1·45
8	7·14	4·92	1·45

Im Vergleich zu Kaliumchlorid wirkt Natriumchlorid mehr als anderthalbmal so stark auf Methylorange. Diese Wirkung muss schon nicht nur der spezifischen Wirkung des Natriumchlorids, sondern auch derselben normalen Ursache, die sich auch bei Kaliumchlorid äussert, zugeschrieben werden. Man merkt weiter, dass am dritten Tage nach der Bereitung der Lösung, die sich langsam zwischen dem Salze und Methylorange abspielende Reaktion so weit fortgeschritten ist, dass die Empfindlichkeit des Indikators ganz bedeutend gefallen ist.

4. $^3/_2$-norm. $NaCl$.

Tabelle 31.

$^3/_2$ $NaCl$ + 1·25 . 10^{-3} HCl. I. d. 18. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 ($NaCl$)		C_1 (H_2O)	C_2 ($NaCl$)	C_1/C_2
1	2·0	2·85	{ 2·6 3·1	1·85 . 10^{-4}	1·28 . 10^{-4}	1·44
2	3·0	4·2	{ 4·0 4·4	2·67	1·80	1·48
3	4·0	5·55	{ 5·3 5·8	3·44	2·30	1·50
4	5·0	6·4	—	4·16	2·55	1·63
5	6·0	7·3	{ 7·1 7·5	4·84	2·83	1·71
6	7·0	8·25	{ 8·1 8·4	5·47	3·10	1·77
7	8·0	9·1	{ 8·9 9·3	6·06	3·33	1·82
8	10·0	10·95	{ 10·6 11·3	7·14	3·81	1·88

5. 2-norm. *NaCl.*

Tabelle 32. $2\,NaCl + 1{\cdot}125 \cdot 10^{-3}\ HCl$. I. d. 23. VI. 10.

Tabelle 33. Dasselbe. II. d. 24. VI. 10.

	$n_1\,(H_2O)$	$n_2\,(NaCl)$		n_1/n_2	$n_1\,(H_2O)$	$n_2\,(NaCl)$		n_1/n_2	Mittel aus 32 und 33 n_1/n_2
1	2·0	3·2	—	0·63	2·0	3·35	3·25, 3·45	0·60	0·62
2	3·0	4·15	4·0, 4·3	0·72	3·02	4·32	4·25, 4·4	0·70	0·71
3	4·0	4·9	—	0·82	4·0	5·18	5·0, 5·36	0·77	0·80
4	5·0	5·7	—	0·88	5·0	6·0	—	0·83	0·85
5	6·0	6·6	6·5, 6·7	0·91	6·0	6·75	—	0·89	0·90
6	—	—	—	—	7·0	7·43	7·36, 7·5	0·94	0·94
7	8·0	8·25	8·0, 8·5	0·97	8·0	8·15	7·9, 8·4	0·98	0·98
8	10·0	9·7	—	1·03	10·0	9·95	9·7, 10·2	1·00	1·02

Tabelle 34.

2 *NaCl.* C_1/C_2-Werte.

	$C_1\,(H_2O)$	$C_2\,(NaCl)$	C_1/C_2
1	$1{\cdot}85 \,.\, 10^{-4}$	$1{\cdot}28 \,.\, 10^{-4}$	1·44
2	2·67	1·59	1·67
3	3·44	1·88	1·82
4	4·16	2·13	1·95
5	4·84	2·37	2·04
6	5·47	2·58	2·12
7	6·06	2·78	2·18
8	7·14	3·18	2·25

Zusammenstellung.

In der Tabelle 35 sind alle für die Chloride und Salzsäure erhaltenen Daten zusammengestellt. In der ersten Kolumne stehen Salzsäurekonzentrationen und in horizontalen Reihen ihnen entsprechende C_1/C_2-Werte für alle untersuchten Kalium- und Natriumchloridkonzentrationen, welche zeigen, um wie viel empfindlicher Methylorange in Salzlösung als im Wasser scheint. Kennte man den Dissociationsgrad (x) der Salzsäure in Gegenwart von Salzen, so wäre es möglich, die relative Empfindlichkeit des Methylorange in respektiven Salzlösungen ganz genau durch $C_1/C_2 : x$ auszudrücken. Leider ist diese Zahl unbekannt und kann wegen der Neutralsalzwirkung nicht einmal an-

näherungsweise berechnet werden. Schätzungsweise nehme ich sie nicht weit von dem Dissociationsgrade des vorhandenen Salzes entfernt an.

Bei der niedrigsten Salzsäurekonzentration $1{\cdot}85 \, . \, 10^{-4}$ ist die Farbenänderung am schwersten zu unterscheiden, anderseits ist wegen sehr kleiner Konzentration auch der relative Versuchsfehler am grössten — deswegen wollen wir bei weitern Betrachtungen von der ersten horizontalen Reihe (1), die an Genauigkeit den andern nachsteht, absehen.

Tabelle 35.

Zusammenstellung der C_1 / C_2-Werte.

		Kaliumchlorid					
	$c =$	$^1/_{10}$	$^1/_4$	$^1/_2$	1	$^3/_2$	2
1	$1{\cdot}85 \, . \, 10^{-4}$	0·85	0·64	0·74	0·74	1·39	1·52
2	2·67	0·83	0·74	0·75	0·82	1·48	1·68
3	3·44	0·81	0·77	0·78	0·87	1·51	1·77
4	4·16	0·81	0·78	$0{\cdot}81_5$	0·93	1·54	1·86
5	4·84	0·82	0·80	0·85	0·96	1·57	1·93
6	5·47	0·83	0·80	0·86	0·98	—	1·96
7	6·06	$0{\cdot}83_5$	0·79	0·88	1·00	1·62	2·02
8	7·14	0·83	0·80	$0{\cdot}91_5$	1·03	$1{\cdot}62_5$	2·09
	Div =	± 0·0	+ 0·077	+ 0·20	+ 0·22	+ 0·10	+ 0·22

		Natriumchlorid					
	$c =$	$^1/_{10}$	$^1/_4$	$^1/_2$	1	$^3/_2$	2
1	$1{\cdot}85 \, . \, 10^{-4}$	1·19	1·21		1·91	1·44	1·44
2	2·67	1·07	1·09		1·63	1·48	1·67
3	3·44	1·02	1·04		1·52	1·50	1·82
4	4·16	0·99	1·01		1·50	1·63	1·95
5	4·84	0·96	1·00		1·48	1·71	2·04
6	5·47	—	0·96		1·47	1·77	2·12
7	6·06	0·95	0·97		1·45	1·82	2·18
8	7·14	$0{\cdot}93_5$	0·97		1·45	1·88	2·24
	Div =	— 0·14	— 0·12		— 0·12	+ 0·24	+ 0·30

Wie man sieht, ändern sich die C_1/C_2-Werte mit der Salzsäurekonzentration; sie nehmen mit ihr ständig ab oder zu. Das Mass dieser Änderung von der zweiten bis zur achten Reihe ist durch den Quotient $\frac{(C_1/C_2)_2 - (C_1/C_2)_8}{{}^1/_2 \, [(C_1/C_2)_2 + (C_1/C_2)_8]}$ ausgedrückt und in der letzten Reihe angegeben; wir wollen ihn als Divergenz bezeichnen.

Nach diesen vorläufigen Bemerkungen liefert uns die Betrachtung der Tabelle folgendes Bild der Erscheinung.

Im ganzen unterscheidet sich die Wirkung von Kaliumchlorid von derjenigen des Natriumchlorids. In erster Linie sind bei Kaliumchlorid

alle Divergenzen positiv, C_1/C_2 nimmt also mit der Salzsäurekonzentration immer zu. Bei kleinen Salzkonzentrationen $^1/_{10}$- und $^1/_4$-norm. KCl merkt man keine Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze, die Divergenzen sind sehr klein, 0 und 0·07, so dass man das Mittel von C_1/C_2 bilden kann: 0·83 für $^1/_{10}$-norm. und 0·79 für $^1/_4$-norm. KCl, welches dem Dissociationsgrade der Säure vermutlich entspricht. (Die D. G. von $^1/_{10}$- und $^1/_4$-norm. KCl sind resp. 0·86 und 0·82, also nicht weit von diesen Zahlen entfernt.)

Bei $^1/_2$-norm. KCl sind schon die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze merkbar, es sind die C_1/C_2-Werte grösser als bei $^1/_4$-norm. anstatt kleiner. Dies muss der Neutralsalzwirkung des Salzes auf Methylorange zugeschrieben werden, welche verursacht, dass von dieser Konzentration ab, die C_1/C_2-Werte beständig zunehmen. Bei Konzentrationen von $^3/_2$- und 2-norm. wird schon dieser Einfluss ungeheuer gross, was diese Annahme bestätigt.

Das Verhalten des Natriumchlorids bei höhern Konzentrationen, $^3/_2$- und 2-norm., ist demjenigen des Kaliumchlorids ganz analog, nur sind die respektiven C_1/C_2-Werte und die positiven Divergenzen etwas grösser. Seine Wirkung muss also hauptsächlich derselben Ursache, nämlich der Neutralsalzwirkung, zugeschrieben werden.

Bei niedrigern Konzentrationen aber verhält sich Natriumchlorid ganz verschieden. Schon bei $^1/_{10}$- und $^1/_4$-norm. $NaCl$ sind die C_1/C_2-Werte (grösser als Eins) zu gross, um, wegen der kleinen Konzentration, durch Neutralsalzwirkung allein verursacht zu sein, und zur Erläuterung dieser Erscheinung ist man veranlasst, die Superposition einer andern Wirkung, nämlich der Bildung einer doppelten Verbindung zwischen Methylorange und dem Salze anzunehmen. Diese Voraussetzung gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit durch die Tatsache, dass bei niedrigern Natriumchloridkonzentrationen von $^1/_{10}$-norm. bis 1-norm. die Divergenz negativ ist, während sie bei Kaliumchlorid im ganzen Konzentrationsgebiete und bei höhern Konzentrationen ($^3/_2$- und 2-norm.) des Natriumchlorids einen positiven Wert besitzt. Da ferner bei höhern Konzentrationen ($^3/_2$- und 2-norm.) die Natriumchlorid-C_1/C_2-Werte diejenigen für Kaliumchlorid viel weniger als bei niedrigern Konzentrationen übersteigen, so muss man vermuten, dass die doppelte Verbindung (Methylorange.$NaCl$ $\rightleftarrows$ Methylorange + $NaCl$), weil gewiss nur ihr undissociierter Anteil gegen Wasserstoffionen empfindlicher als Methylorange reagiert, nicht zu stark dissociiert ist und ihren Dissociationsgrad verhältnismässig wenig mit der Konzentration ändert.

III. Wirkung von Nichtelektrolyten.

Die Stokessche Regel erfordert, dass mit der Zunahme des Brechungsindex des Mediums alle Farben nach der roten Seite des Spektrums verschoben werden müssen. Wegen des empirischen Charakters dieser Regel ist es unmöglich, vorauszusagen, wie gross diese Verschiebung sein soll. Um zu entscheiden, ob die beobachtete Farbenverstärkung der Methylorangesäurelösungen in Gegenwart von Salzen nicht dieser Verschiebung zugeschrieben werden muss, wurden Versuche zur Untersuchung der Empfindlichkeit der Methylorangesäure in Gegenwart von Alkohol aufgestellt. Da der Alkohol in derselben Weise den Brechungsindex der Lösungen vergrössert wie die Salze, so sollte er auch die Färbung des Methylorange, falls sie durch die Stokessche Verschiebung verursacht würde, verstärken. Es hat sich aber erwiesen, dass es keineswegs der Fall ist, und dass die an den Salzen beobachteten Erscheinungen nicht durch die Stokessche Regel erläutert werden können.

In folgenden Tabellen ist analog wie oben das Verhalten von Methylorange und Salzsäure, wie auch von Methylorange und Essigsäure in ca. 0·5- und 1-norm. Alkohollösung untersucht.

Der Methylorangetiter wurde $6{\cdot}55 . 10^{-6}$ Mol/Liter, Salzsäuretiter $2{\cdot}5 . 10^{-3}$ Mol/Liter beibehalten. Essigsäuretiter $5{\cdot}45 . 10^{-2}$ Mol/Liter (Tabelle 40) und $5{\cdot}4 . 10^{-2}$ Mol/Liter (Tabelle 38).

Tabelle 36.

ca. 0·5 Alkohol + $2{\cdot}5 . 10^{-3}$ HCl.

	$n_1 (H_2O)$	n_2 (Alk.)		$C_1 (H_2O)$	C_2 (Alk.)	C_1/C_2
1	2·0	2·15	—	$1{\cdot}85 . 10^{-4}$	$1{\cdot}98 . 10^{-4}$	0·94
2	3·0	3·35	3·2; 3·5	2·67	2·95	0·90
3	4·0	4·5	4·2; 4·8	3·44	3·81	0·90
4	5·0	5·6	5·4; 5·8	4·16	4·57	0·91
5	6·0	6·7	6·5; 6·9	4·84	5·28	0·92
6	—	—	—	—	—	—
7	8·0	9·0	8·9; 9·1	6·06	6·62	0·92
8	10·0	11·2	11·0; 11·4	7·14	7·73	0·92
					Mittel	0·92

Tabelle 37.

ca. 1-norm. Alkohol + 2·5 . 10^{-3} *HCl*.

	$n_1 (H_2O)$	n_2 (Alk.)		$C_1 (H_2O)$	C_2 (Alk.)	C_1/C_2
1	2·0	2·6	{2·5, 2·7}	1·85 . 10^{-4}	2·35 . 10^{-4}	0·79
2	3·0	3·9	{3·7, 4·1}	2·67	3·37	0·79
3	4·0	5·2	{5·0, 5·4}	3·44	4·30	0·80
4	5·0	6·3	{6·15, 6·45}	4·16	5·03	0·83
5	6·0	7·3	—	4·84	5·65	0·86
6	—	—	—	—	—	—
7	8·0	9·5	{9·15, 9·85}	6·06	6·88	0·88
8	10·0	11·9	{11·6, 12·2}	7·14	8·06	0·89
					Mittel	**0·83**

Tabelle 38.

ca. 0·5-norm. Alkohol + 5·4 . 10^{-2} Essigsäure.

	$n_1 (H_2O)$	n_2 (Alk.)		n_1/n_2	$n_1 (H_2O)$		n_2 (Alk.)	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·51	0·53	{0·44, 0·62}	0·96	{0·45, 0·55}	0·5	0·55	0·94	0·95
2	1·5	1·77	{1·65, 1·90}	0·85	{1·42, 1·50}	1·46	1·77	0·83	0·84
3	3·0	3·65	{3·5, 3·8}	0·82	{2·8, 3·0}	2·9	3·68	0·80	0·81
4	5·0	6·5	{6·3, 6·7}	0·77	{4·9, 5·1}	5·0	6·5	0·77	0·77
5	8·0	10·75	{10·0, 11·5}	0·74	—	8·3	10·6	0·76	0·75
6	12·5	18·0	{17·0, 19·0}	0·70	—	—	—	0·72	0·71

Tabelle 39.

D. K. Essigsäure in ca. 0·5-norm. Alkohol[1]).

	$C_1 (H_2O)$	α_1	$C_{H^\cdot}$	C_2 (Alk.)	α_2	K
1	1·06 . 10^{-3}	12·1 %	1·28 . 10^{-4}	1·13 . 10^{-3}	11·4 %	1·64 . 10^{-5}
2	3·06	7·60	2·32	3·66	6·34	1·57
3	5·78	5·51	3·18	7·19	4·43	1·47
4	9·00	4·40	3·96	11·7	3·39	1·39
5	13·1	3·64	4·77	17·2	2·77	1·36
6	18·0	3·11	5·60	22·6	2·48	1·42
					Mittel	**1·50 . 10^{-5}**

[1]) Zur Erläuterung vgl. S. 454—455.

Tabelle 40.

ca. 1-norm. Alkohol + 5·45 . 10−2 Essigsäure.

	$n_1 (H_2O)$	n_2 (Alk.)		n_1/n_2	$n_1 (H_2O)$		n_2 (Alk.)	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·5	0·55	0·5, 0·6	0·91	0·48, 0·56	0·52	0·58	0·91	0·91
2	1·5	1·9	1·8, 2·0	0·80	1·4, 1·52	1·46	1·9	0·77	0·78
3	3·02	4·7	4·4, 5·0	0·64	3·2, 3·5	3·35	4·7	0·71	0·68
4	5·0	7·8	7·6, 8·0	0·64	5·2, 5·4	5·3	7·9	0·67	0·65
5	8·0	13·5	13·0, 14·0	0·59	7·8, 8·2	8·0	13·5	0·59	0·59
6	12·55	23·0	21·0, 25·0	0·55	12·5, 13·5	13·0	23·0	0·55	0·55

Tabelle 41.

D. K. Essigsäure in ca. 1-norm. Alkohol[1]).

	$C_1 (H_2O)$	α_1	$C_{H^\cdot}$	C_2 (Alk.)	α_2	K
1	1·07 . 10−3	12·1 %	1·29 . 10−4	1·19 . 10−3	10·80 %	1·56 . 10−5
2	3·09	7·60	2·34	3·89	6·02	1·50
3	5·84	5·51	3·21	8·20	3·91	1·34
4	9·09	4·40	4·00	12·8	3·13	1·29
5	13·2	3·64	4·82	19·1	2·52	1·25
6	18·2	3·11	5·66	25·8	2·19	1·27
					Mittel	**1·36 . 10−5**

Wenn man die Farbe der Lösung als Mass der Wasserstoffionenkonzentration ansieht, so ist Salzsäure (Tabellen 36 und 37), wie auch Essigsäure (Tabellen 38 bis 41) in alkoholhaltigen Lösungen weniger dissociiert als in rein wässerigen, weiter nimmt die Dissociationskonstante der beiden Säuren mit wachsendem Alkoholgehalte ab, was mit unsern Vorstellungen über den Einfluss des Mediums auf den Dissociationszustand vollständig übereinstimmt.

Man sieht also, dass die Alkohollösung, deren Brechungsindex grösser als derjenige des Wassers ist, keine merkbare Verschiebung der Farbe nach dem roten Ende des Spektrums bewirkt. Die starke Rosafärbung der Säure-Methylorangelösungen in Gegenwart von Salzen kann also nicht in der Stokesschen Regel ihre Erklärung finden und kann nur von der Wechselwirkung zwischen Methylorange und den Salzen abhängen.

[1]) Loc. cit.

Das Verhalten von Kohlensäure gegen Methylorange in Zuckerlösung, die ich in meiner ersten Mitteilung[1]) beschrieben habe, liefert einen neuen Beweis, dass die Nichtelektrolyte die Farbe der Säure-Methylorangelösungen nicht verstärken.

Obgleich die hier erörterten Verhältnisse einer ganz genauen Prüfung fähig sind, habe ich die Versuche nur mit Rücksicht auf die Stokessche Regel unternommen und bloss ein paar Fälle untersucht. Die ca. 0·5- und 1-norm. Alkohollösungen, die jedenfalls ganz genau zueinander im Verhältnisse 1:2 standen, wurden infolge eines Versehens nicht genauer auf ihren Alkoholgehalt untersucht, was jedenfalls für die hier gezogenen Schlüsse keine Bedeutung hat.

Um die Esterbildung zu vermeiden, wurden die Messungen gleich nach der Bereitung der Lösungen ausgeführt.

IV. Wirkung von Neutralsalzen auf den Dissociationszustand der Essigsäure.

Mit dieser Reihe von Untersuchungen wurde die Arbeit angefangen. Ich sah damals noch die Methylorangefarbe als Mass der Wasserstoffionenkonzentration an und habe auf dieser Grundlage die Dissociationskonstanten der Essigsäure in Gegenwart von Neutralsalzen berechnet. Später, nachdem es sich gezeigt hatte, dass diese Auffassung nicht ganz genau der Wirklichkeit entspricht, habe ich die Berechnung der Dissociationskonstanten als das beste Mittel für die Darstellung der Resultate befunden. Aus diesem Grunde soll die weiter ermittelte Dissociationskonstante nicht als wirkliche, sondern nur als scheinbare betrachtet werden, da bei ihrer Berechnung die Empfindlichkeit des Methylorange als konstant angenommen wurde, während sie mit zunehmendem Salzgehalt wächst.

Die Diskussion der Resultate wird teils in diesem, teils in den nächsten Kapiteln folgen. An dieser Stelle sollen nur einige Erläuterungen zur Darstellung des experimentellen Materials gegeben werden. Unter D. K. sind aus dem Versuchsmateriale respektive Dissociationskonstanten der Essigsäure berechnet. Die angewandten Bezeichnungen, die noch nicht erläutert wurden, haben folgende Bedeutung:

$C_1(H_2O)$ = Essigsäurekonzentration in wässeriger Lösung.

α_1 = Dissociationsgrad der Essigsäure in wässeriger Lösung ($K = 1{\cdot}80 \,.\, 10^{-5}$).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 422 (1907).

$C_{H^\cdot}$ = Wasserstoffionenkonzentration.

C_2 (Salz) = Essigsäurekonzentration in salzhaltiger Lösung.

$\alpha_2 = \frac{C_{H^\cdot}}{C_2}$ = Dissociationsgrad der Essigsäure in salzhaltiger Lösung.

K = Dissociationskonstante der Essigsäure in salzhaltiger Lösung.

$C_1/C_2(HCl)$ = $C_{H^\cdot}$ entsprechende interpolierte Werte aus Tabelle 35.

$C_1/C_2 : C_1/C_2(HCl)$ gibt an, um wieviel die Wirkung im Falle von Essigsäure grösser ist als im Falle von Salzsäure.

$5{\cdot}4 \,.\, 10^{-2}$ = Ausgangstiter der wässerigen Essigsäurelösung.

$6{\cdot}55 \,.\, 10^{-6}$ = Allgemeiner Methylorangetiter.

$$C_1 = \frac{5{\cdot}4 \,.\, 10^{-2} \,.\, n_1}{25 + n_1}, \quad C_2 = \frac{E \,.\, n_1}{n_1/n_2\,(25 + n_2)}.$$

Unter n_1/n_2 soll man den mittlern Wert von n_1/n_2 verstehen, unter n_2 in $(25 + n_2)$ den angenäherten Wert dieser Grösse (genau bis zur ersten Dezimale).

C_1- und α_1-Werte sind nur in der Tabelle 44 angeführt und bleiben in allen folgenden Tabellen konstant.

Die Temperaturen einzelner Versuchsreihen schwankten zwischen 19 und 23°; da aber der Temperaturkoeffizient der Dissociationskonstanten sehr klein ist, sind die Temperaturen nicht angegeben.

Kaliumchlorid.

1. $^1/_4$-norm. KCl.

Tabelle 42. $^1/_4$ KCl + $4{\cdot}32 \,.\, 10^{-2}$ E. I. d. 16. VI. 10. — Tabelle 43. Dasselbe. II. d. 17. VI. 10.

	Tabelle 42							Tabelle 43		
	$n_1(H_2O)$	$n_2(KCl)$	n_1/n_2	$n_1(H_2O)$	$n_2(KCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2	$n_1(H_2O)$	$n_2(KCl)$	n_1/n_2
1	0·5	0·55 {0·5; 0·6}	0·91	{0·45; 0·60} 0·52	0·55	0·95	0·93	0·55	0·75 {0·7; 0·8}	0·73
2	1·5	1·75 {1·7; 1·8}	0·86	— 1·55	1·75	0·87	0·86	1·52	2·0 {1·9; 2·1}	0·76
3	3·0	3·6 {3·5; 3·7}	0·83	{3·1; 3·28} 3·19	3·6	0·89	0·86	3·01	3·85 {3·8; 3·9}	0·78
4	5·0	5·6 {5·4; 5·8}	0·89	{5·0; 5·3} 5·15	5·62	0·92	0·90	5·0	6·1 {5·8; 6·4}	0·82
5	8·0	8·75 {8·0; 9·5}	0·91	{8·0; 8·3} 8·15	8·72	0·93	0·92	8·0	9·5 {9·16; 9·84}	0·84
6	12·5	13·5 {13·0; 14·0}	0·93	{12·5; 13·0} 12·75	13·5	0·94	0·93	12·5	14·5 {14·0; 15·0}	0·86
7	20·0	21·5 {21·0; 22·0}	0·93	{21·0; 21·6} 21·3	21·5	0·99	0·96	20·0	22·0 —	0·91

Tabelle 44.

D. K. Essigsäure $^1/_4$ KCl. I.

	$C_1\,(H_2O)$	α_1	$C_{H^\cdot}$	$C_2\,(KCl)$	α_2	C_1/C_2	$C_1/C_2(HCl)$	$C_1/C_2 : C_1/C_2(HCl)$	K
1	$1{\cdot}06.10^{-3}$	12·1%	$1{\cdot}28.10^{-4}$	$0{\cdot}91.10^{-3}$	14·1%	1·16	—	—	$2{\cdot}10.10^{-5}$
2	3·06	7·60	2·32	2·81	8·25	1·09	0·70	1·55	2·08
3	5·78	5·51	3·18	5·29	6·00	1·10	0·75	1·47	2·03
4	9·00	4·40	3·96	7·85	5·05	1·14	0·77	1·48	2·10
5	13·1	3·64	4·77	11·1	4·28	1·17	0·79	1·48	2·13
6	18·0	3·11	5·60	15·1	3·71	1·19	0·80	1·49	2·16
6a	24·0	2·70	6·48	19·9	3·27	1·20	0·79	1·50	2·19
7	27·0	2·55	6·88	—	—	—	—		
							Mittel	1·50	$2{\cdot}11.10^{-5}$

Am zweiten Tage (Tabelle 43) ist die Wirksamkeit der Essigsäure scheinbar bedeutend herabgesunken, was, wie bei Salzsäure, einer langsam fortschreitenden Reaktion zwischen Methylorange und Kaliumchlorid zugeschrieben werden muss.

Die C_1/C_2-Werte (Tabelle 44) sind im ganzen Konzentrationsgebiete grösser als diejenigen für Salzsäure $C_1/C_2\,(HCl)$. Selbstverständlich besteht die Gleichheit $C_1/C_2 = \alpha_2/\alpha_1$. Da, wie auf S. 450 erläutert wurde, Kaliumchlorid keine Wirkung auf Methylorange auszuüben scheint, geben die C_1/C_2-Werte an, um wieviel der Dissociationsgrad der Essigsäure durch $^1/_4$-norm. Kaliumchlorid vergrössert wird, und deswegen können hier die berechneten Dissociationskonstanten als **wirkliche** betrachtet werden.

2. $^1/_2$-norm. KCl.

Tabelle 45.

$^1/_2$ $KCl + 3{\cdot}6\,.\,10^{-2}$ E.

	$n_1\,(H_2O)$	$n_2\,(KCl)$		n_1/n_2	$n_2\,(KCl)$		n_1/n_2	$n_1\,(H_2O)$		$n_2\,(KCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·5	0·52	0·4 / 0·65	0·96	0·55	0·45 / 0·65	0·94	0·5 / 0·65	0·57	0·6	0·95	0·95
2	1·5	1·55	1·4 / 1·7	0·97	1·55	1·4 / 1·7	0·97	1·45 / 1·65	1·55	1·6	0·98	0·97
3	3·0	3·15	3·0 / 3·3	0·96	2·9	2·6 / 3·2	1·03	—	3·1	3·0	1·03	1·01
4	5·0	4·75	4·6 / 5·1	1·05	4·6	4·3 / 4·9	1·08	4·7 / 5·4	5·05	4·9	1·03	1·05
5	8·0	7·15	6·9 / 7·4	1·12	6·75	6·6 / 6·9	1·18	7·55 / 8·55	8·2	7·2	1·14	1·15
6	12·5	10·9	10·7 / 11·1	1·15	9·75	9·4 / 10·1	1·28	12·0 / 13·2	12·6	10·0	1·26	1·23
7	25·0	18·35	17·9 / 18·6	1·35	18·0	—	1·34	22·0 / 27·0	24·5	18·5	1·32	1·33

Tabelle 46.

D. K. Essigsäure in ½ KCl.

	$C_{H^\cdot}$	$C_2\,(KCl)$	α_2	C_1/C_2	$C_1/C_2\,(HCl)$	$\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2\,(HCl)}$	K
1	$1{\cdot}28.10^{-4}$	$0{\cdot}75.10^{-3}$	17·1%	1·41	—	—	$2{\cdot}48.10^{-5}$
2	2·32	2·10	11·1	1·46	0·74	1·97	2·89
3	3·18	3·82	8·33	1·51	0·76	1·98	2·89
4	3·96	5·76	6·87	1·56	0·80	1·95	2·92
5	4·77	7·83	6·09	1·67	0·84	1·99	3·09
6	5·60	10·4	5·37	1·73	0·87	1·99	3·18
7	6·88	15·4	4·46	1·75	0·90	1·94	3·21
					Mittel	1·97	$2{\cdot}95.10^{-5}$

3. 1-norm. KCl.

Tabelle 47.

1 KCl + $2{\cdot}7\,.\,10^{-2}$ E.

	$n_1\,(H_2O)$	$n_2\,(KCl)$		n_1/n_2	$n_2\,(KCl)$		n_1/n_2	$n_2\,(KCl)$		n_1/n_2
1	0·5	0·5	0·4 / 0·6	1·00	0·5	0·3 / 0·7	1·00	0·5	0·4 / 0·6	1·00
2	1·5	1·35	1·2 / 1·45	1·11	1·4	1·2 / 1·6	1·07	1·4	1·3 / 1·5	1·07
3	3·0	2·7	2·3 / 3·0	1·11	2·65	2·3 / 3·0	1·13	2·6	2·4 / 2·8	1·14
4	5·0	4·45	4·0 / 4·9	1·12	4·3	3·8 / 4·8	1·17	4·2	3·85 / 4·55	1·20
5	8·0	6·5	6·0 / 7·1	1·23	6·5	5·8 / 7·2	1·23	6·4	6·0 / 6·8	1·25
6	12·5	10·0	9·0 / 11·0	1·25	9·4	8·5 / 10·3	1·27	9·7	9·0 / 10·4	1·29
7	25·0	17·5	16·0 / 19·0	1·43	16·1	13·7 / 18·5	1·55	16·9	14·5 / 19·2	1·47

Tabelle 47 (Fortsetzung).

	$n_1\,(H_2O)$		$n_2\,(KCl)$	n_1/n_2	$n_1\,(H_2O)$		$n_2\,(KCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1	Mittel n_1/n_2
1	0·4 / 0·65	0·52	0·5	1·04	0·4 / 0·7	0·55	0·5	1·10	0·5	1·03
2	1·1 / 1·7	1·4	1·3	1·07	1·4 / 1·8	1·6	1·4	1·14	1·5	1·09
3	2·6 / 3·6	3·1	2·7	1·15	2·55 / 3·55	3·05	2·6	1·17	3·0	1·14
4	5·2 / 7·0	6·1	4·5	1·33	4·7 / 6·2	5·45	4·3	1·26	5·0	1·21
5	8·2 / 10·0	9·1	6·5	1·40	7·4 / 8·6	8·0	6·5	1·23	8·0	1·25
6	12·8 / 14·7	13·7	10·0	1·37	11·2 / 12·2	11·7	10·0	[1·17]	12·5	1·31
7	21·8 / 29·8	25·8	17·5	1·47	18·1 / 22·1	20·1	16·5	[1·25]	25·0	1·48

Tabelle 48.

D. K. Essigsäure in 1 KCl.

	$C_{H^\cdot}$	$C_2\,(KCl)$	α_2	C_1/C_2	$C_1/C_2(HCl)$	$\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2(HCl)}$	K
1	$1{\cdot}28.10^{-4}$	$0{\cdot}51.10^{-3}$	25·1%	2·08	—	—	$4{\cdot}29.10^{-5}$
2	2·32	1·41	16·5	2·17	0·79	2·74	4·60
3	3·18	2·57	12·4	2·25	0·85	2·64	4·51
4	3·96	3·83	10·3	2·35	0·91	2·58	4·55
5	4·77	5·63	8·43	2·32	0·96	2·42	4·37
6	5·60	7·49	7·47	2·40	0·99	2·43	4·52
7	6·88	10·7	6·38	2·50	1·02	2·47	4·68
					Mittel	2·54	$4{\cdot}50.10^{-5}$

Eine 1-norm. $KCl + 1{\cdot}35.10^{-2}$ Essigsäurelösung, welche sich wegen ihres zu schwachen Titers nicht zu genauern Messungen eignete, aber eine Rosafärbung aufwies, hatte sich nach einem Monat sehr stark verändert und war orangerosa geworden. Nähere Untersuchung ergab folgende Resultate.

Tabelle 49.

	$n_1\,(H_2O)$	$n_2\,(KCl)$	$C_{H^\cdot}$	$C_2\,(KCl)$	α_2	$C_1\,/\,C_2$
1	0·5	1·0	$1{\cdot}28.10^{-4}$	$0{\cdot}52.10^{-3}$	24·6%	2·03
2	1·5	3·07	2·32	1·47	15·7	2·08
3	3·0	8·3	3·18	3·36	9·76	1·72
4	5·0	16·5	3·96	5·36	7·38	1·67

Da der Titer der Lösung unverändert geblieben war — er erwies sich durch Titration mit Ätznatron gleich $1{\cdot}32.10^{-2}$ Mol/Liter —, so muss man schliessen, dass die starke Abnahme der Wirksamkeit der Lösung durch eine chemische Reaktion zwischen Methylorange und Kaliumchlorid hervorgerufen wurde.

4. $^3/_2$-norm. KCl.

Tabelle 50.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(KCl)$		n_1/n_2	$n_2(KCl)$		n_1/n_2	$n_1(H_2O)$		$n_2(KCl)$	n_1/n_2	Mittel $n_1\,/\,n_2$
1	0·5	0·5	0·4 0·6	1·00	0·55	0·4 0·7	0·91	0·4 0·5	0·45	0·5	0·90	0·94
2	1·5	1·35	1·2 1·5	1·11	1·40	1·35 1·45	1·07	1·35 1·55	1·45	1·4	1·02	1·06
3	3·0	2·45	2·3 2·6	1·22	2·7	2·5 2·9	1·11	2·65 3·0	2·82	2·5	1·13	1·15
4	5·1	3·75	3·3 4·2	1·34	4·3	3·8 4·8	1·16	4·2 5·0	4·6	4·0	1·15	1·22
5	8·0	6·0	5·7 6·3	1·33	6·3	6·0 6·6	1·27	7·7 8·9	8·6	6·5	1·32	1·30
6	12·5	9·2	8·5 10·0	1·36	10·0	9·6 10·4	1·25	11·3 13·5	12·4	9·2	1·35	1·32
7	25·0	16·2	15·2 17·2	1·54	16·1	15·3 17·0	1·56	20·0 28·4	24·2	16·0	1·51	1·53

Tabelle 51.

D. K. Essigsäure in $^3/_2$ *KCl*.

	$C_{H^\cdot}$	$C_2(KCl)$	α_2	C_1/C_2	$C_1/C_2(HCl)$	$\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2(HCl)}$	K
1	$1{\cdot}28.10^{-4}$	$0{\cdot}37.10^{-3}$	34·6%	2·86	—	—	[$6{\cdot}78.10^{-5}$]
2	2·32	0·95	24·4	3·22	1·44	2·23	7·49
3	3·18	1·68	19·0	3·44	1·50	2·29	7·45
4	3·96	2·50	15·9	3·60	1·53	2·37	7·47
5	4·77	3·74	12·8	3·50	1·56	2·24	7·16
6	5·60	4·76	11·8	3·78	1·60	2·36	7·47
7	6·88	7·03	9·79	3·82	1·62	2·36	7·29
					Mittel	2·30	$7{\cdot}40.10^{-5}$

5. 2-norm. *KCl*.

Tabelle 52.

$2\ KCl + 1{\cdot}35.10^{-2}$ E.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(KCl)$	n_1/n_2	$n_2(KCl)$	n_1/n_2	[$n_2(KCl)$	n_1/n_2]
1	0·5	0·6 {0·45, 0·75}	0·83	0·6 {0·5, 0·7}	0·83	0·7 {0·6, 0·8}	0·71
2	1·5	1·6 {1·45, 1·75}	0·94	1·50 {1·35, 1·65}	1·00	1·7 {1·5, 1·9}	0·90
3	3·0	2·9 {2·5, 3·3}	1·04	2·65 {2·3, 2·8}	1·15	3·05 {2·7, 3·4}	0·98
4	5·0	4·5 —	1·11	4·25 {4·0, 4·5}	1·18	4·65 {4·3, 5·0}	1·07
5	8·0	6·4 {6·0, 6·8}	1·25	6·1 {5·7, 6·5}	1·31	6·3 {6·1, 6·5}	1·27
6	12·5	9·6 {8·4, 10·8}	1·30	8·7 {8·0, 9·5}	1·43	9·1 {8·3, 9·9}	1·37
7	25·0	17·0 {15·5, 18·5}	1·47	15·7 {14·8, 16·6}	1·59	16·3 {15·7, 16·9}	1·53

Tabelle 52 (Fortsetzung).

	$n_1(H_2O)$	$n_2(KCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1	Mittel n_1/n_2
1	{0·5, 0·55} 0·52	0·6	0·86	0·5	0·84
2	{1·4, 1·7} 1·55	1·5	1·03	1·5	0·98
3	{2·6, 3·0} 2·8	2·5	1·12	3·0	1·09
4	{5·4, 5·8} 5·6	4·25	1·31	5·0	1·17
5	{8·0, 9·0} 8·5	6·1	1·39	8·0	1·31
6	{11·8, 13·0} 12·4	8·5	1·46	12·5	1·40
7	{15·5, 19·5} 17·5	15·7	1·59	25·0	1·55

Tabelle 53.

D. K. Essigsäure in 2 *KCl*.

	$C_{H^{\cdot}}$	$C_2(KCl)$	α_2	C_1/C_2	$C_1/C_2(HCl)$	$\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2(HCl)}$	K
1	$1{\cdot}28 . 10^{-4}$	$3{\cdot}14 . 10^{-4}$	40·8%	3·37	—	—	[8·82 . 10^{-5}
2	2·32	7·86	29·5	3·89	1·61	2·41	9·70
3	3·18	13·4	23·8	4·32	1·74	2·48	9·94
4	3·96	19·7	20·1	4·56	1·83	2·49	9·96
5	4·77	26·2	18·2	5·00	1·91	2·61	10·6
6	5·60	35·5	15·8	5·07	1·97	2·59	10·5
7	6·88	53·7	12·8	5·03	2·07	2·43	10·2
					Mittel	2·50	10·2 . 10^{-5}

Bei der in Klammern stehenden Versuchsreihe (Tabelle 52) hat sich wahrscheinlich schon die Lösung etwas verändert, da aber zu der Zeit, als diese Versuche ausgeführt wurden, die Änderung der Lösungen mit der Zeit noch unbekannt war, so wurden die Versuche nicht datiert und alle zur Berechnung des mittlern Werts von n_1/n_2 benutzt.

Die Diskussion der hier erhaltenen Resultate wird später im Zusammenhange mit Natriumchlorid und den Bromiden folgen; hier möge nur auf die Tatsache aufmerksam gemacht werden, dass die Dissociationskonstanten mit der Salzkonzentration beständig wachsen, und dass die $\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2(HCl)}$-Werte stets grösser als Eins sind.

Natriumchlorid.

1. ¼-norm. *NaCl*.

Tabelle 54a.

¼ *NaCl* + 4·05 . 10^{-2} E. I. d. 19. VI. 10.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$		n_1/n_2
1	0·5	0·46	0·42, 0·5	1·09
2	1·52	1·5	1·4, 1·6	1·01
3	3·0	2·99	2·84, 3·14	1·00
4	5·03	5·05	4·85, 5·25	1·00
5	8·05	8·4	8·0, 8·8	0·96
6	12·05	12·7	12·4, 13·0	0·98
7	20·0	21·75	20·5, 22·0	0·92

Tabelle 54b.

Dasselbe. II. d. 20. VI. 10.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$		n_1/n_2
1	0·5	0·44	0·4, 0·48	1·13
2	1·5	1·47	1·37, 1·57	1·02
3	3·02	2·92	2·88, 2·96	1·03
4	5·0	5·15	5·1, 5·2	0·97
5	8·0	8·6	8·3, 8·9	0·93
6	12·5	13·0	12·5, 13·5	0·96
7	20·05	21·0	20·5, 21·5	0·95

Tabelle 55.

D. K. Essigsäure in $^1/_4$ $NaCl$.

	$C_{H^{\cdot}}$	$C_2(NaCl)$	α_2	C_1/C_2	$C_1/C_2(HCl)$	$\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2(HCl)}$	K
1	$1{\cdot}28.10^{-4}$	$0{\cdot}73.10^{-3}$	17·5%	1·45	—	—	$2{\cdot}71.10^{-5}$
2	2·32	2·26	10·2	1·35	1·12	1·20	2·65
3	3·18	4·33	7·42	1·34	1·05	1·27	2·57
4	3·96	6·74	5·88	1·33	1·00	1·33	2·47
5	4·77	10·1	4·71	1·30	0·97	1·34	2·36
6	5·60	13·6	4·10	1·32	0·95	1·39	2·40
7	6·48	18·8	3·44	1·28	0·94	1·36	2·31
					Mittel	1·32	$2{\cdot}50.10^{-5}$

Die Dissociationskonstante war am zweiten Tage praktisch unverändert.

2. $^1/_2$-norm. $NaCl$.

Tabelle 56.

$^1/_2$ $NaCl + 3{\cdot}51 . 10^{-2}$ E.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$		n_1/n_2	$n_1(NaCl)$		n_1/n_2		$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1 / n_2
1	0·5	0·4	0·35, 0·45	1·25	0·47	0·4, 0·55	1·07	0·35, 0·6	0·48	0·4	1·20	1·17
2	1·5	1·2	1·1, 1·3	1·25	1·2	1·0, 1·4	1·26	1·4, 1·65	1·52	1·23	1·23	1·25
3	3·0	2·5	2·3, 2·7	1·20	2·55	2·5, 2·6	1·17	3·1, 3·2	3·15	2·5	1·26	1·21
4	5·0	3·95	3·8, 4·1	1·25	4·1	4·0, 4·2	1·25	4·7, 5·6	5·15	4·0	1·29	1·25
5	8·0	6·75	6·4, 7·1	1·19	6·85	6·6, 7·1	1·17	8·1, 8·4	8·25	6·7	1·23	1·20
6	12·5	10·3	9·6, 11·0	1·21	10·7	9·9, 11·5	1·17	11·0, 13·5	12·25	10·0	1·23	1·20
7	25·0	17·5	16·0, 19·0	1·42	17·5	17·0, 18·0	1·42	22·0, 26·0	24·0	17·0	1·41	1·42

Tabelle 57.

D. K. Essigsäure in $^1/_2$ $NaCl$.

	$C_{H^{\cdot}}$	$C_2(NaCl)$	α_2	C_1/C_2	$C_1/C_2(HCl)$[1]	$\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2(HCl)}$	K
1	$1{\cdot}28.10^{-4}$	$0{\cdot}60.10^{-3}$	21·3%	1·76	—	—	$[2{\cdot}75.10^{-5}]$
2	2·32	1·61	14·4	1·90	1·33	1·43	3·91
3	3·18	3·16	10·0	1·82	1·23	1·47	3·51
4	3·96	4·84	8·17	1·86	1·18	1·57	3·53
5	4·77	7·38	6·46	1·77	1·16	1·52	3·29
6	5·60	10·3	5·42	1·74	1·13	1·54	3·21
7	6·88	14·5	4·73	1·86	1·13	1·64	3·42
					Mittel	1·52	$3{\cdot}48.10^{-5}$

[1]) Intrapoliert.

3. 1-norm. $NaCl$.

Tabelle 58.

1 $NaCl$ + 1·62 . 10−³ E.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$	n_1/n_2	$n_2(NaCl)$	n_1/n_2	$n_2(NaCl)$	n_1/n_2
1	0·53	0·83 {0·7 / 0·95}	0·64	0·80 —	0·66	0·85 {0·8 / 0·9}	0·62
2	1·5	2·07 {1·9 / 2·25}	0·72	2·0 {1·85 / 2·15}	0·75	2·15 {2·0 / 2·3}	0·74
3	3·0	3·8 {3·7 / 3·9}	0·79	3·57 {3·35 / 3·8}	0·83	3·7 {3·6 / 3·75}	0·81
4	5·0	5·9 —	0·84	5·9 {5·5 / 6·3}	0·84	5·8 {5·5 / 6·1}	0·86
5	8·0	9·4 {9·3 / 9·5}	0·85	9·0 {8·5 / 9·5}	0·88	8·5 {8·0 / 9·0}	0·94
6	12·5	15·5 {15·0 / 16·0}	0·80	13·5 {12·5 / 14·5}	0·92	12·75 {12·5 / 13·0}	0·98
7	25·0	26·0 {25·0 / 27·0}	0·96	26·0 {25·0 / 27·0}	0·96	24·0 {23·0 / 25·0}	1·04

Tabelle 58 (Fortsetzung).

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$	n_1/n_2	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1	Mittel n_1/n_2
1	{0·45 / 0·55} 0·5	0·8	0·66	{0·4 / 0·6} 0·5	0·8	0·62	0·5	0·64
2	{1·35 / 1·7} 1·52	2·0	0·76	{1·55 / 1·8} 1·65	2·2	0·76	1·5	0·74
3	{2·6 / 3·1} 2·85	3·5	0·81	{2·9 / 3·3} 3·1	3·75	0·83	3·0	0·81
4	{4·6 / 5·8} 5·2	5·8	0·89	{4·8 / 5·5} 5·15	5·8	0·90	5·0	0·87
5	{8·0 / 8·5} 8·25	9·0	0·92	{8·0 / 8·9} 8·45	8·5	0·99	8·0	0·92
6	{12·5 / 13·5} 13·0	13·5	0·96	{13·0 / 15·0} 14·0	13·0	1·07	12·5	0·95
7	{25·0 / 26·0} 25·5	25·0	1·02	— —	—	—	25·0	1·00

Tabelle 59.

D. K. Essigsäure in $NaCl$.

	$C_{H^\cdot}$	$C_2(NaCl)$	α_2	C_1/C_2	$C_1/C_2(HCl)$	$\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2(HCl)}$	K
1	1·28 . 10−⁴	4·94 . 10−⁴	26·3%	2·14	—	—	[4·59 . 10−⁵]
2	2·32	12·1	19·1	2·53	1·73	1·46	5·45
3	3·18	20·8	15·2	2·77	1·57	1·76	5·66
4	3·96	30·2	13·1	2·98	1·51	1·96	5·96
5	4·77	41·8	11·4	3·13	1·49	2·10	5·66
6	5·60	55·6	10·0	3·23	1·47	2·19	6·17
7	6·88	81·8	8·41	3·30	1·45	2·27	6·31
					Mittel	1·96	5·90 . 10−⁵

4. $^3/_2$-norm. $NaCl$.

Tabelle 60a.

$^3/_2$ $NaCl + 1{\cdot}08 . 10^{-2}$ E. I. d. 17. VI. 10.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$		n_1/n_2	$n_1(H_2O)$		$n_2(NaCl)$	n_1n_2
1	0·5	0·79	0·76, 0·82	0·63	0·48, 0·62	0·55	0·79	0·70
2	1·5	1·8	1·7, 1·9	0·85	1·45, 1·7	1·57	1·81	0·87
3	3·0	3·15	3·0, 3·3	0·95	2·91, 3·2	3·05	3·17	0·96
4	5·0	4·92	4·72, 5·12	1·02	4·78, 5·0	4·89	4·9	1·0
5	8·0	7·51	7·27, 7·75	1·06	7·4, 8·3	7·85	7·48	1·05
6	12·5	11·1	10·7, 11·5	1·13	12·0, 13·0	12·5	11·1	1·13
7	25·0	17·0	16·0, 18·0	1·47	—	—	—	—

Tabelle 60b.

Dasselbe. II. d. 18. VI. 10.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$		n_1/n_2	Mittel Tab. 60a n_1/n_2
1	0·5	0·75	—	0·67	0·67
2	1·50	1·73	1·67, 1·79	0·87	0·86
3	3·0	3·30	3·2, 3·4	0·91	0·96
4	5·0	5·0	4·8, 5·2	1·0	1·01
5	8·0	7·4	7·0, 7·8	1·08	1·06
6	12·53	11·6	11·2, 12·0	1·08	1·13
7	25·0	17·2	—	1·45	1·47

Die am zweiten Tage ausgeführte Messung (Tabelle 60b) zeigt, dass sich die Lösung kaum verändert hat.

Tabelle 61.

D. K. Essigsäure in $^3/_2$ $NaCl$.

	$C_{H^\cdot}$	$C_2(NaCl)$	α_2	C_1/C_2	$C_1/C_2(HCl)$	$\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2(HCl)}$	K
1	$1{\cdot}28 . 10^{-4}$	$3{\cdot}13 . 10^{-4}$	40·9%	3·38	—	—	[$9{\cdot}29 . 10^{-5}$]
2	2·32	7·04	32·9	4·34	1·46	2·97	11·4
3	3·18	12·0	26·6	4·81	1·49	3·23	11·6
4	3·96	17·9	22·2	5·02	1·59	3·15	11·3
5	4·77	25·0	19·0	5·24	1·69	3·10	11·5
6	5·60	32·2	16·8	5·59	1·78	3·14	11·3
7	6·88	43·7	15·7	6·17	1·85	3·31	12·8
					Mittel	3·15	$11{\cdot}4 . 10^{-5}$

5. 2-norm. $NaCl$.

Tabelle 62.

2 $NaCl + 7{\cdot}56 . 10^{-3}$ E.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$[1]	n_1/n_2	$n_2(NaCl)$		n_1/n_2	$n_4(H_2O)$		$n_2(NaCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·5	—	0·60	0·8	0·6, 1·0	0·63	0·37, 0·60	0·5	0·8	0·62	0·62
2	1·5	—	0·82	1·85	1·6, 2·1	0·81	1·35, 1·5	1·45	1·9	0·76	0·78
3	3·0	—	0·91	3·55	3·4, 3·7	0·85	3·0, 3·5	3·25	3·5	0·93	0·90
4	5·0	—	1·02	5·0	—	1·0	5·0, 5·5	5·25	5·0	1·05	1·02
5	8·0	—	1·05	6·9	6·5, 7·3	1·16	7·5, 8·5	8·0	7·0	1·14	1·12
6	12·5	—	1·16	9·9	9·2, 10·6	1·21	11·5, 13·5	12·5	9·6	1·31	1·23
7	25·0	—	—	15·2	13·6, 16·8	1·64	—	24·0	15·1	1·52	1·58

[1]) Die erste Versuchsreihe wurde mit 2-norm. $NaCl + 4{\cdot}86 . 10^{-3}$ E. ausgeführt und die n_1/n_2-Werte auf 2-norm. $NaCl + 7{\cdot}56 . 10^{-3}$ E. umgerechnet.

Tabelle 63.

2-norm. $NaCl + 6{\cdot}75 \,.\, 10^{-3}$ E. Zweite Versuchsreihe.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$	n_1/n_2	$n_2(NaCl)$	n_1/n_2	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaCl)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·5	0·9 {0·7, 1·1}	0·55	0·96 {0·9, 1·03}	0·52	{0·45, 0·5} 0·47	0·93	0·51	0·53
2	1·5	1·9 {1·7, 2·1}	0·78	2·2 —	0·68	{1·05, 1·35} 1·2	1·9	0·63	0·70
3	3·0	3·3 {3·0, 3·6}	0·90	3·75 {3·65, 3·85}	0·80	{2·5, 2·7} 2·6	3·3	0·80	0·83
4	5·0	5·2 {5·0, 5·4}	0·95	5·65 {5·5, 5·8}	0·88	{4·6, 5·2} 4·9	5·5	0·90	0·91
5	8·0	7·5 {7·3, 7·7}	1·06	8·5 {8·4, 8·6}	0·94	{8·0, 8·3} 8·15	8·0	1·02	1·01
6	12·5	10·75 {10·1, 11·4}	1·15	12·5 {12·0, 13·0}	1·00	{12·0, 12·5} 12·25	11·0	1·11	1·09
7	25·0	17·5 {16·0, 19·0}	1·42	19·0 {18·0, 20·0}	1·31	{21·0, 27·0} 24·0	17·5	1·37	1·37

Tabelle 64.

D. K. Essigsäure in 2 $NaCl$. Mittel aus den Tabellen 62 und 63.

	$C_{H^\cdot}$	$C_2(NaCl)$	α_2	C_1/C_2	$C_1/C_2(HCl)$	$\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2(HCl)}$	K
1	1·28.10−4	2·40.10−4	53·3%	4·42	—	—	[14·5.10−5]
2	2·32	5·40	43·0	5·66	1·58	3·58	17·5
3	3·18	8·71	36·5	6·63	1·77	3·74	18·2
4	3·96	12·3	32·2	7·31	1·91	3·83	18·6
5	4·77	16·5	28·9	7·93	2·03	3·90	19·3
6	5·60	21·3	26·2	8·45	2·13	3·96	19·9
7	6·88	29·0	23·7	9·31	2·21	4·21	[21·4]
					Mittel	3·87	18·7.10−5

Tabelle 65.

Zusammenstellung der $\frac{C_1/C_2}{C_1/C_2(HCl)}$-Werte.

	$C =$	Kaliumchlorid					Natriumchlorid				
		1/4	1/2	1	3/2	2	1/4	1/2	1	3/2	2
2	2·32.10−4	1·55	1·97	2·74	2·23	2·41	1·20	1·43	1·46	2·97	3·58
3	3·18	1·55	1·98	2·64	2·29	2·48	1·27	1·47	1·76	3·23	3·74
4	3·96	1·56	1·95	2·58	2·37	2·49	1·33	1·57	1·96	3·15	3·83
5	4·77	1·57	1·99	2·42	2·24	2·61	1·34	1·52	2·10	3·10	3·90
6	5·60	1·60	1·99	2·43	2·36	2·59	1·39	1·54	2·19	3·14	3·96
7	6·88	1·66	1·94	2·47	2·36	2·43	1·36	1·64	2·27	3·31	4·21
	Mittel	1·58	1·97	2·54	2·30	2·50	1·32	1·52	1·96	3·15	3·87
	$\alpha_{\min}$	63·3%	50·7%	39·3%	43·4%	40·0%	75·7%	65·8%	51·0%	31·7%	25·8%
	α	82·2%	78·7%	75·5%	73·4%	71·2%	79·2%	74·2%	68·2%	63·8%	59·5%
	$\alpha/\alpha_{\min}$	1·29	1·55	1·92	1·69	1·77	1·04	1·12	1·33	2·01	2·27

Tabelle 66.

D. K. Essigsäure in Kalium- und Natriumchloridlösungen.

	0	$^1/_4$	$^1/_2$	1	$^3/_2$	2
KCl	1·80	2·10	2·95	4·50	7·40	10·2 . 10–5
$NaCl$		2·50	3·48	5·90	11·4	18·7 . 10–5

Auf S. 484—489 wird die Tabelle 65 näher diskutiert, hier soll nur die Bedeutung von $\alpha_{\text{min.}}$ und α vorläufig erläutert werden.

Will man von der Neutralsalzwirkung absehen, also der Essigsäure in Salzlösungen denselben Dissociationsgrad wie im Wasser zuschreiben, so können die mittlern $\frac{C_1/C_2}{C_1/C_{2(HCl)}}$ Werte als Mass der Zurückdrängung der Dissociation der Salzsäure in respektiven Salzlösungen betrachtet werden. Ihr reziproker Wert würde dann den Dissociationsgrad der Salzsäure angeben; er ist in Prozenten ausgedrückt und mit $\alpha_{\text{min.}}$ bezeichnet.

Mit α sind respektive Dissociationsgrade von Kalium- und Natriumchlorid bezeichnet. Nicht weit von ihren Werten dürften die Dissociationsgrade der Salzsäure liegen.

Anschluss an die Theorie.

Es wurde weiter ein Versuch gemacht, um zu untersuchen, ob sich die scheinbaren Dissociationskonstanten der Essigsäure in Kaliumchlorid durch das Neutralsalzwirkungsgesetz, das ich theoretisch abgeleitet habe[1]), darstellen lassen. Weil, wie es bewiesen wurde, die Dissociationskonstanten ausser für den Fall von $^1/_4$-norm. Kaliumchlorid nur scheinbare Werte bilden, so kann man gewiss aus dieser Prüfung keine direkten Schlüsse ziehen; es hat sich aber erwiesen, dass die Resultate, zu welchen sie führt, sehr interessante Anhaltspunkte für die weitere Diskussion liefern, so dass ich sie hier wiedergebe.

Das Gesetz der Neutralsalzwirkung[1]) erfordert, dass:

$$\frac{K'}{K} = e^{\frac{2}{R}[(1-\alpha)\varphi_0 + \alpha(\varphi_1 + \varphi_2)].c},$$

wo K die Dissociationskonstante der Säure, K' dieselbe in Gegenwart des Salzes und c die Konzentration des Salzes darstellt. R ist die Gaskonstante $8{\cdot}31 . 10^7$, α der Dissociationsgrad des Salzes, φ_0, φ_1 und φ_2 die Neutralsalzwirkungskoeffizienten des undissociierten Anteils (φ_0), des Kations (φ_1) und des Anions (φ_2). Da es keine Daten, um φ_1 und φ_2 gesondert zu bestimmen, gibt, so werden sie weiter in einem Koeffizienten $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$ einbegriffen. Die nächste vereinfachende Voraus-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 438 (1908).

setzung ist, dass der nichtdissociierte Anteil keine Neutralsalzwirkung ausübt, so dass $\varphi_0 = 0$.

Die Konzentration c soll hier wie in der Thermodynamik als das Verhältnis der Molzahl des Salzes zu der Molzahl des Lösungsmittels und des Salzes berechnet werden. Unter diesen Voraussetzungen vereinfacht sich die Formel zu:

$$\frac{K'}{K} = e^{\frac{2}{R}\cdot ac\varphi}$$

oder logarithmiert:

$$\varphi ac = \frac{R}{2} \log \frac{K'}{K},$$

was bei gegebenen α, c, K' und K die Berechnung der Neutralsalzwirkungskoeffizienten gestattet.

Wenn man weiter $\varphi = 10^8 \psi$ setzt, so bekommt man folgende Gleichungen und folgende Konstante ψ für die hier untersuchten Fälle.

Tabelle 67.

1.	Essigsäure in 2-norm. KCl	$71\,\psi = 1930$	$\psi = 27.2$	Mittel aus 1 bis 4 $\psi = 28.2$
2.	„ „ $^3/_2$ „ „	$73.3\,\psi = 2136$	$\psi = 29.1$	
3.	„ „ 1 „ „	$75.5\,\psi = 2090$	$\psi = 27.7$	
4.	„ „ $^1/_2$ „ „	$78.8\,\psi = 2276$	$\psi = 28.9$	
5.	„ „ $^1/_4$ „ „	$82.2\,\psi = 1463$	$\psi = 17.8$	

Wie man sieht, lassen sich nur die Daten der ersten vier Versuchsreihen von 2- bis $^1/_2$-norm. Kaliumchlorid durch eine gemeinsame Konstante $\psi = 28.2$ darstellen, die letzte Versuchsreihe ergibt einen viel niedrigern Wert der Konstanten $\psi = 17.8$.

Wenn man bedenkt, dass in einer $^1/_4$-norm. Kaliumchloridlösung keine Wechselwirkung zwischen Methylorange und dem Salze nachweisbar ist[1]), während bei allen höhern Konzentrationen sie sich leicht erkennen lässt, so erscheint das gewonnene Resultat ganz natürlich und bestätigt in glänzender Weise die Tatsache, dass im Falle der Essigsäure die Wechselwirkung zwischen Methylorange und Kaliumchlorid demselben Gesetze folgt, wie bei Salzsäure.

In der Tabelle 68 sind mit den Konstanten $\psi = 28.2$ und $\psi = 18$ berechnete Dissociationskonstanten neben ihren beobachteten Werten zusammengestellt.

Tabelle 68.

	KCl-Konzentr.	$^1/_4$	$^1/_2$	1	$^3/_2$	2
1.	beobachtet	2.11	2.95	4.50	7.40	$10.2 \cdot 10^{-5}$
2.	ber. $\psi = 28.2$	2.32	2.92	4.57	7.06	10.6
3.	ber. $\psi = 18.0$	2.11	2.45	3.27	4.31	5.73
	K beob. / K ber.$_{(\psi = 18.0)}$	1.00	1.20	1.37	1.71	1.78

[1]) Vgl. S. 450.

Für die zweite Reihe ($\psi = 28{\cdot}2$) liegen die Abweichungen der berechneten und beobachteten Werte, ausser für $^1/_4$-norm. KCl, zwischen 1 und 5 %, also in den Grenzen des Versuchsfehlers. Für $^1/_4$-norm. übersteigt die Abweichung 10 %, was keinesfalls durch den Versuchsfehler erklärt werden kann.

Wenn man die D. K. mit dem ψ-Werte für $^1/_4$-norm. KCl ($\psi = 18{\cdot}0$) berechnet, so bekommt man bedeutend kleinere Werte, als die beobachteten. In der letzten Reihe sind die Quotienten $K_{\text{beob.}} / K_{\text{ber.}(\psi = 18{\cdot}0)}$ angeführt, welche anzeigen, wie stark der Unterschied zwischen beobachteten und berechneten Werten mit steigender Kaliumchloridkonzentration wächst.

Die D. K. der dritten Reihe ($\psi = 18{\cdot}0$) können als angenäherte Werte der durch Neutralsalzwirkung veränderten D. K. der Essigsäure betrachtet werden. Sie sind nur angenähert, weil ein kleiner Fehler in der D. K.-Bestimmung für $^1/_4$-norm. Kaliumchlorid, die bei höhern Konzentrationen berechneten Werte, sehr stark benachteiligt, während die Genauigkeit der D. K.-Messungen mit einem für diesen Fall ziemlich bedeutenden mittlern Versuchsfehler von ca. ± 2 % behaftet ist.

Für Natriumchlorid wurden entsprechende Rechnungen nicht ausgeführt, weil bei ihm, sogar bei niedrigsten Konzentrationen, die Resultate durch Wechselwirkung zwischen Methylorange und dem Salze beeinflusst sind.

Kaliumbromid.

Die Untersuchung der Bromide bietet grössere Schwierigkeiten, als diejenige der Chloride. Während bei Chloriden die sich zwischen dem Salze und Methylorange abspielende Reaktion, die die Empfindlichkeit des letzten verringert, sehr langsam fortschreitet — nimmt die Empfindlichkeit des Methylorange in Gegenwart von Bromiden und besonders von Kaliumbromid verhältnismässig rasch mit der Zeit ab. Bei Kaliumbromid lässt sich auch der Einfluss des Lichts, welches diese Reaktion sehr bedeutend beschleunigt, erkennen. Um die mit der Zeit eintretenden Veränderungen möglichst zu eliminieren, wurde versucht, entweder gleich nach der Bereitung der Lösungen die Messungen auszuführen, oder die Lösungen in Dunkelheit zu bewahren. Das letzte erwies sich als zweckmässiger, während die Untersuchung der Lösungen gleich nach ihrer Bereitung sehr schwankende Resultate ergab (vgl. Tabellen 69 und 70), was schon bei den Chloriden bemerkt und in der Weise interpretiert wurde, dass zur Herstellung des Gleichgewichts eine gewisse Zeit, ungefähr von einer halben bis zu zwei Stunden, erforder-

lich ist. Leider wurden bei den Bromiden parallele Versuche mit Bromwasserstoff nicht angestellt. Es geschah deswegen, weil während der experimentellen Ausführung der Arbeit die mit Bromiden gewonnenen Daten etwas unsicher und schwankend erschienen und als nicht so massgebend wie bei Chloriden betrachtet wurden. Jetzt aber bei der Bearbeitung des experimentellen Materials ergab sich, dass mit Bromiden ausgeführte Versuche denen mit Chloriden an Genauigkeit sehr wenig nachstehen. Dieser Irrtum ist desto mehr zu bedauern, da der anomale Verlauf der Dissociationskurve für Kaliumbromid (Fig. 1, S. 484) nur in der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Methylorange und Kaliumbromid seine Erläuterung finden konnte.

1. $^1/_4$-norm. *KBr*.

Tabelle 69.

$^1/_4$ *KBr* + $3{\cdot}51 . 10^{-2}$ *E*. I. d. 2. VI. 10. Gleich nach der Bereitung.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KBr)		n_1/n_2	n_1 (H_2O)		$n_2(KBr)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·5	0·35	—	1·43	0·55 0·78	0·66	0·37	1·78	1·60
2	1·5	1·05	1·0 1·1	1·43	1·53 1·68	1·63	1·0	1·63	1·53
3	3·0	2·35	2·2 2·5	1·27	3·18 3·33	3·27	2·35	1·39	1·33
4	5·0	4·15	3·9 4·4	1·20	4·93 5·23	5·1	4·0	1·27	1·23
5	8·0	6·75	6·5 7·0	1·18	7·98 8·48	8·23	6·63	1·24	1·21
6	12·5	10·5	10·0 11·0	1·19	—	12·5	11·0	1·13	1·16
7	25·0	17·0	16·0 18·0	1·47	19·0 21·0	20·0	17·0	1·17	1·30

Tabelle 70.

D. K. Essigsäure in $^1/_4$ *KBr* am ersten Tage.

	$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	a_2	K
1				
2	$2{\cdot}32 . 10^{-4}$	$1{\cdot}32 . 10^{-3}$	17·5 %	[$4{\cdot}93 . 10^{-5}$]
3	3·18	2·32	14·1	[5·22]
4	3·96	4·92	8·04	3·55
5	4·77	7·18	6·65	3·38
6	5·60	10·6	5·28	3·13
7	6·88	15·3	4·50	3·24
			Mittel	$3{\cdot}32 . 10^{-5}$

Tabelle 71.

Dasselbe. II. d. 3. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KBr)		n_1/n_2	n_1 (H_2O)		n_2 (KBr)	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·47	0·27	—	1·74	0·5 0·56	0·53	0·3	1·76	1·75
2	1·55	1·0	0·9 1·1	1·52	1·52 1·62	1·57	1·0	1·57	1·53
3	3·0	2·2	—	1·36	2·95 3·1	3·03	2·2	1·38	1·37
4	5·0	4·05	3·95 4·15	1·23	5·0 5·3	5·15	4·05	1·27	1·25
5	8·0	6·75	6·5 7·0	1·18	7·95 8·15	8·1	6·75	1·20	1·19
6	12·5	10·5	10·0 11·0	1·19	12·2 13·0	12·6	10·5	1·20	1·19
7	25·0	17·5	17·0 18·0	1·42	19·5 21·5	20·5	17·5	1·16	1·29

Tabelle 72.

D. K. Essigsäure in $^1/_4$ KBr am zweiten Tage.

	$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	1·28 . 10^{-4}	0·40 . 10^{-3}	32·3 %	[6·10 . 10^{-5}]
2	2·32	1·32	17·5	[4·92]
3	3·18	2·83	11·2	4·03
4	3·96	4·84	8·18	3·53
5	4·77	7·44	6·40	3·27
6	5·60	10·4	5·40	3·20
7	6·88	15·4	4·48	3·23
			Mittel	**3·46 . 10^{-5}**

Vom ersten bis zum zweiten Tage hat sich die mittlere Dissociationskonstante kaum verändert. Da am ersten Tage die Lösung gleich nach der Bereitung untersucht wurde, so ergab sie sehr schwankende Werte der D. K., welche sich bis zum zweiten Tage etwas ausgeglichen haben. Die ganze Zeit, hier wie auch in weiter folgenden Versuchen, wurde die Lösung im Dunkeln bewahrt.

Tabelle 73.

D. K. Essigsäure in $^1/_4$ KBr am dritten Tage. d. 4. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KBr)		$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	0·5	0·55	0·5 0·6	1·28 . 10^{-4}	7·55 . 10^{-4}	16·9 %	2·61 . 10^{-5}
2	1·52	1·8	—	2·32	2·32 . 10^{-3}	9·98	2·57
3	3·02	3·5	3·4 3·6	3·18	4·57	6·96	2·38
4	5·0	5·9	5·7 6·1	3·96	6·76	5·86	2·44
5	8·0	9·25	9·0 9·5	4·77	9·53	5·00	2·51
6	12·5	14·5	14·0 15·0	5·60	12·9	4·34	2·54
						Mittel	2·50 . 10^{-5}

Am dritten Tage ist die mittlere D. K. bedeutend gesunken, ihre einzelnen Werte aber sind sehr regelmässig geworden und weisen sehr kleine Schwankungen beiderseits des mittlern Werts auf.

Tabelle 74.

D. K. Essigsäure in $^1/_4$ *KBr*. VI. d. 7. VI. 10 am sechsten Tage.

	$n_1\ (H_2O)$	$n_2\ (KBr)$		$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	0.5	0.65	—	$1.28 . 10^{-4}$	$0.89 . 10^{-3}$	14.4 %	[$2.15 . 10^{-5}$]
2	1.5	1.86	{ 1.7 / 2.02	2.32	2.43	9.52	2.45
3	3.0	3.65	{ 3.6 / 3.7	3.18	4.47	7.11	2.48
4	5.0	6.35	{ 6.1 / 6.6	3.96	7.10	5.58	2.34
5	8.03	9.9	{ 9.4 / 10.4	4.77	9.93	4.80	2.41
6	12.5	15.5	{ 15.0 / 16.0	5.60	13.5	4.16	2.43
						Mittel	$2.41 . 10^{-5}$

Vom dritten bis sechsten Tage hat sich die Konstante kaum verändert. Es wurde weiter untersucht, ob die Abnahme der D. K. mit der Zeit nicht der Zersetzung des Bromwasserstoffs zuzuschreiben ist. Das Titrieren der Lösung am sechsten Tag ergab aber:

20 ccm Lösung verbrauchten	6.96 ccm $^1/_{10}$-norm. *NaOH*
Titer der Essigsäure	$3.48 . 10^{-2}$
Anfänglicher Titer	$3.51 . 10^{-2}$,

also hat sich der Titer der Lösung nicht verändert, und nach sechs Tagen keine Bromwasserstoffzersetzung stattgefunden.

Als Wert der D. K. wurde das Mittel aus Tabellen 70 und 72, D. K. $= 3.40 . 10^{-5}$ gewählt, obgleich diese Zahl wegen des konstanten Sinkens einzelner D. K.-Werte mit zunehmender Säurekonzentration als ziemlich unsicher betrachtet werden muss.

2. $^1/_2$-norm. *KBr*.

Tabelle 75.

$^1/_2$ *KBr* + $2.19 . 10^{-2}$ E. d. 27. V. 10. L. A. I.

	$n_1\ (H_2O)$	$n_2\ (KBr)$		n_1 / n_2		$n_1\ (H_2O)$	$n_2\ (KBr)$	n_1 / n_2	Mittel n_1 / n_2
1	0.52	0.59	{ 0.52 / 0.66	0.81	0.51 / 0.63 }	0.57	0.5	1.14	0.97
2	1.54	1.51	{ 1.46 / 1.56	1.01	1.6 / 1.7 }	1.65	1.51	1.08	1.04
3	3.0	2.95	{ 2.85 / 3.05	1.01	3.0 / 3.2 }	3.1	3.0	1.03	1.02
4	5.0	5.03	{ 4.87 / 5.2	1.00	4.8 / 5.2 }	5.0	5.0	1.00	1.00
5	8.0	8.2	{ 7.8 / 8.4	0.97	7.5 / 8.15 }	7.82	8.0	0.98	0.97
6	12.5	12.15	{ 11.65 / 12.65	1.03	11.0 / 12.5 }	11.75	12.5	0.94	0.99
7	25.0	20.9	{ 20.4 / 21.4	1.19	23.0 / 25.0 }	24.0	25.0	0.96	1.08

Tabelle 76.

D. K. Essigsäure in $^1/_2$ *KBr* am ersten Tage. L. A. I.

	$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$0.44 \cdot 10^{-3}$	28.95 %	[$5.46 \cdot 10^{-5}$]
2	2.32	1.19	19.4	[5.59]
3	3.18	2.30	13.8	5.09
4	3.96	3.66	10.8	4.82
5	4.77	5.43	8.77	4.58
6	5.60	7.33	7.64	4.63
7	6.88	10.5	6.53	4.81
			Mittel	$4.78 \cdot 10^{-5}$

L. A. wurde dem Tageslichte ausgesetzt und dann am zweiten, dritten und füuften Tage untersucht.

Tabelle 77.

Dasselbe.

	I. d. 28. V. 10 (zweiter Tag)			II. d. 29. V. 10. (dritter Tag)		III. d. 31. V. 10. (fünfter Tag)		Mittel aus I und II
	$n_1(H_2O)$	$n_2(KBr)$	n_1/n_2	$n_2(KBr)$	n_1/n_2	$n_2(KBr)$	n_1/n_2	n_1/n_2
1	0.5	0.65 {0.55 / 0.75}	0.77	0.7 —	0.71	0.66 {0.62 / 0.70}	0.76	0.74
2	1.5	1.95 {1.8 / 2.1}	0.78	2.0 {1.8 / 2.2}	0.75	2.01 {1.95 / 2.07}	0.75	0.76
3	3.0	3.95 {3.8 / 4.1}	0.76	3.9 —	0.77	4.11 {3.95 / 4.27}	0.74	0.76
4	5.0	6.4 {6.2 / 6.6}	0.78	6.5 —	0.77	6.86 {6.75 / 6.97}	0.72	0.77
5	8.0	10.55 {10.0 / 11.1}	0.76	10.5 {10.0 / 11.0}	0.76	11.5 {11.0 / 12.0}	0.70	0.76
6	12.5	15.5 {15.0 / 16.0}	0.80	15.5 {15.0 / 16.0}	0.80	18.0 {17.0 / 19.0}	0.69	0.80
7	20.0	23.0 {21.0 / 25.0}	0.87	24.0 —	0.83	— —	—	0.85

Tabelle 78.

D. K. Essigsäure in $^1/_2$ *KBr* am zweiten und dritten Tage.

	$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$5.76 \cdot 10^{-4}$	22.2 %	$3.65 \cdot 10^{-5}$
2	2.32	15.9	14.6	3.96
3	3.18	29.7	10.7	3.81
4	3.96	44.9	8.81	3.86
5	4.77	64.9	7.35	3.78
6	5.60	84.5	6.63	3.98
7	6.48	118	5.47	3.75
			Mittel	$3.83 \cdot 10^{-5}$

Es folgt aus Tabellen 77 und 78, dass die dem Tageslichte ausgesetzte Lösung sich sehr schnell und bedeutend schon nach dem ersten Tage verändert hat. Vom zweiten bis dritten Tage fand fast keine Veränderung statt, so dass die D. K. als Mittel aus I und II berechnet werden konnte; weiter bis zum fünften Tage hat sich die Lösung verhältnismässig sehr wenig verändert.

Um den Einfluss des Lichts zu untersuchen, wurde eine zweite Versuchsreihe, in welcher die Lösungen die ganze Zeit im Dunkeln bewahrt wurden, ausgeführt. Am ersten Tage wurde die Lösung nicht sofort nach Bereitung, sondern 1 bis 2 Stunden später untersucht, welchem Umstande man die regelmässigen Zahlen dieser Versuchsreihe zuschreiben muss.

Tabelle 79.

$^1/_2$ *KBr* + 2·21 . 10^{-2} E. L. B. I. d. 29. V. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KBr)		n_1/n_2	n_1 (H_2O)		n_2 (KBr)	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·57	0·62	0·5 0·77	0·89	0·47 0·62	0·55	0·6	0·91	0·90
2	1·52	1·65	1·6 1·7	0·90	1·48 1·62	1·55	1·6	0·97	0·93
3	3·01	3·35	3·1 3·6	0·89	3·1 3·22	3·16	3·3	0·96	0·92
4	5·02	5·7	5·6 5·8	0·87	5·15 5·30	5·2	5·5	0·95	0·91
5	8·02	8·9	8·3 9·5	0·90	7·85 8·35	8·1	8·6	0·94	0·92
6	12·51	13·5	13·0 14·0	0·92	12·0 12·5	12·25	13·15	0·93	0·92
7	25·0	26·0	25·0 27·0	0·96	22·0 26·5	25·2	26·0	0·97	0·96

Tabelle 80.

D. K. Essigsäure in $^1/_2$ *KBr* am ersten Tage. L. B. I.

	$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	1·28 . 10^{-4}	0·48 . 10^{-3}	26·6 %	4·75 . 10^{-5}
2	2·32	1·33	17·4	4·89
3	3·18	1·74	12·5	4·55
4	3·96	3·97	9·96	4·93
5	4·77	5·70	8·36	4·35
6	5·60	7·73	7·24	4·36
7	6·88	11·1	6·16	4·52
			Mittel	4·62 . 10^{-5}

Tabelle 81.

Dasselbe. L. B. III und IV.

	I. d. 31. V. 10 (dritter Tag).						Mittel	II. d. 1. VI. 10 (vierter Tag).		
	$n_1(H_2O)$	$n^2(KBr)$	n_1/n_2	$n_1(H_2O)$	$n_2(KBr)$	n_1/n_2	n_1/n_2	$n_1(H_2O)$	$n_2(KBr)$	n_1/n_2
1	0·5	0·58 {0·5, 0·65}	0·86	{0·55, 0·62} 0·58	0·6	0·96	0·91	0·5	0·5 —	1·00
2	1·5	1·62 {1·6, 1·82}	0·92	{1·43, 1·53} 1·48	1·6	0·92	0·92	1·52	1·65 {1·5, 1·8}	0·92
3	3·02	3·4 {3·3, 3·5}	0·91	{2·9, 3·2} 3·05	3·42	0·88	0·89	3·0	3·6 {3·4, 3·8}	0·83
4	5·0	5·85 {5·7, 6·0}	0·86	{4·9, 5·3} 5·1	5·9	0·86	0·86	5·02	6·05 {5·8, 6·3}	0·83
5	8·02	9·25 {9·0, 9·5}	0·86	{7·5, 8·5} 7·9	9·15	0·86	0·86	8·0	9·5 {9·0, 10·0}	0·84
6	12·52	14·5 {13·5, 15·5}	0·86	{12·0, 13·0} 12·5	14·5	0·86	0·86	12·5	15·25 {14·5, 16·0}	0·82
7	20·0	24·5 {24·0, 25·0}	0·81	{21·0, 23·0} 22·0	25·0	0·90	0·86	20·0	25·5 —	0·81

Tabelle 82.

D. K. Essigsäure in $^1/_2$ *KBr*. L. B. am dritten Tage.

	$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	$1·28 . 10^{-4}$	$4·75 . 10^{-5}$	26·9 %	$4·77 . 10^{-5}$
2	2·32	13·5	17·1	4·79
3	3·18	26·1	12·2	4·41
4	3·96	41·2	9·51	4·16
5	4·77	60·0	7·95	4·12
6	5·60	81·3	6·89	4·14
7	6·48	119	5·45	3·74
			Mittel	**$4·31 . 10^{-5}$**

Im Dunkeln scheint die Reaktion viel langsamer als am Lichte fortzuschreiten. Während im letzten Falle schon am zweiten Tage die D. K. von $4·78 . 10^{-5}$ auf $3·83 . 10^{-5}$ heruntergefallen ist, also um ca. 20% abgenommen hat, betrug ihre Abnahme im Dunkeln am dritten Tage nur 6%. Da das Licht eine beschleunigende Wirkung auf die Abnahme der D. K. mit der Zeit ausübt, sind bei allen folgenden Versuchen mit den Bromiden die Lösungen immer im Dunkeln aufbewahrt worden.

3. 1-norm. KBr.

Tabelle 83.

$1\ KBr + 1{\cdot}38 . 10^{-2}$ E.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(KBr)$		n_1/n_2	$n_2(KBr)$		n_1/n_2	$n_1(H_2O)$		$n_2(KBr)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·5	0·61	0·55 0·67	1·22	0·62	0·6 0·65	1·24	0·5 0·56	0·53	0·65	1·22	1·23
2	1·5	1·75	1·6 1·9	1·16	1·75	1·6 1·9	1·14	1·3 1·5	1·4	1·6	1·14	1·15
3	3·03	3·5	3·4 3·6	1·15	3·2	2·8 3·4	1·05	3·0 3·2	3·1	3·5	1·13	1·11
4	5·0	5·8	5·5 6·1	1·16	5·47	5·0 5·95	1·09	5·0 5·6	5·3	5·8	1·09	1·11
5	8·0	9·0	8·8 9·2	1·12	8·6	8·0 9·2	1·07	7·9 8·8	8·35	9·0	1·07	1·09
6	12·5	13·7	13·1 14·3	1·09	13·75	13·0 14·5	1·10	12·0 13·5	12·75	13·0	1·02	1·07
7	25·0	26·0	25·0 27·0	1·04	26·0	24·0 28·0	1·04	24·0 28·0	26·0	25·0	0·96	1·01

Tabelle 84.

D. K. Essigsäure in 1 KBr.

	$C_{B'}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	$1{\cdot}28 . 10^{-4}$	$3{\cdot}35 . 10^{-4}$	38·1 %	$[7{\cdot}89 . 10^{-5}]$
2	2·32	9·35	24·8	7·66
3	3·18	16·2	19·6	7·76
4	3·96	25·1	15·8	7·46
5	4·77	35·7	13·3	7·35
6	5·60	48·1	11·7	7·39
7	6·88	69·3	9·92	7·41
			Mittel	$7{\cdot}50 . 10^{-5}$

3. 2-norm. KBr.

Tabelle 85.

$2\ KBr + 1{\cdot}07 . 10^{-2}$ E. L. A. I. d. 1. VI. 10.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(KBr)$		n_1/n_2	$n_1(H_2O)$		$n_2(KBr)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·5	0·85	0·8 0·9	0·60	0·5 0·61	0·55	0·8	0·69	0·65
2	1·5	1·85	1·7 2·0	0·81	1·50 1·62	1·56	1·82	0·85	0·83
3	3·0	3·2	—	0·94	2·9 3·1	3·0	3·21	0·93	0·94
4	5·03	4·82	4·75 4·9	1·04	4·8 5·5	5·15	4·82	1·06	1·05
5	8·0	7·4	7·1 7·7	1·08	8·3 8·6	8·45	7·4	1·14	1·11
6	12·5	10·5	10·0 11·0	1·19	13·0 14·0	13·5	10·0	1·35	1·24
7	25·0	16·5	16·0 17·0	1·52	—		—	—	1·52

Tabelle 86.

D. K. Essigsäure in 2 *KBr*. L. A. am ersten Tage.

	$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	1·28 . 10−4	3·10 . 10−4	41·3 %	9·00 . 10−5
2	2·32	7·22	32·2	11·0
3	3·18	12·1	26·2	11·3
4	3·96	17·1	23·1	11·9
5	4·77	23·9	19·9	11·9
6	5·60	30·6	18·3	12·8
7	6·88	45·1	15·2	12·3
			Mittel	11·5 . 10−5

Tabelle 87.

2 *KBr* + 1·07 . 10−2 E. L. B. I. d. 3. VI. 10.

	n_1 (H_2O)	n_2 (KBr)		n_1 / n_2	n_1 (H_2O)		n_2 (KBr)	n_1 / n_2	Mittel n_1 / n_2
1	0·5	1·07	1·05 1·10	0·47	0·48 0·58	0·53	1·0	0·53	0·50
2	1·55	2·25	2·2 2·3	0·69	1·6 1·8	1·7	2·28	0·79	0·74
3	3·0	3·55	3·45 3·65	0·85	3·2 3·4	3·3	3·6	0·91	0·88
4	5·03	5·2	5·15 5·25	0·96	5·55 5·85	5·7	5·17	1·10	1·03
5	8·02	7·15	7·0 7·3	1·12	8·0 8·45	8·22	7·1	1·17	1·14
6	12·5	10·5	10·0 11·0	1·19	13·0 13·3	13·15	10·5	1·25	1·23
7	25·0	15·5	15·0 16·0	1·66	—	—	—	—	(1·66)

Tabelle 88.

D. K. Essigsäure in 2 *KBr* L. B. am ersten Tage.

	$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	1·28 . 10−4	4·11 . 10−4	31·1 %	[5·78 . 10−5]
2	2·32	8·03	28·9	9·43
3	3·18	12·8	24·8	10·5
4	3·96	17·4	22·7	11·7
5	4·77	23·4	19·5	11·0
6	5·60	30·9	18·1	12·4
7	6·88	39·8	17·3	[14·4]
			Mittel	11·5 . 10−5

Tabelle 89.

2 KBr + 1·07 . 10^{-2} E. L. B. am zweiten, dritten und siebenten Tage.

I. d. 4. VI. 10 (zweiter Tag).

	n_1 (H_2O)	n_2 (KBr)		n_1 / n_2	n_1 (H_2O)		n_2 (KBr)	n_1 / n_2	Mittel n_1 / n_2
1	0·5	0·97	0·9, 1·05	0·51	0·5, 0·6	0·55	1·0	0·55	0·53
2	1·51	2·1	2·05, 2·15	0·72	1·46, 1·6	1·53	2·1	0·75	0·73
3	3·02	3·29	3·22, 3·36	0·91	2·95, 3·1	3·02	3·25	0·93	0·92
4	5·0	4·77	4·72, 4·86	1·05	4·75, 4·95	4·8	4·75	1·01	1·03
5	8·0	7·08	6·97, 7·2	1·13	7·5, 8·5	8·0	7·0	1·14	1·13
6	12·53	10·4	9·95, 10·85	1·20	12·0, 13·0	12·5	10·45	1·20	1·20
7	25·0	15·5	15·0, 16·0	1·61	—	25·0	14·5	1·70	1·65

Tabelle 89 (Fortsetzung).

	II. d. 5. VI. 10 (dritter Tag).				III. d. 10. VI. 10 (siebenter Tag).			
	n_1 (H_2O)	n_2 (KBr)		n_1 / n_2	n_1(H_2O)	n_2 (KBr		n_1/n_2
1	0·51	1·02	0·97, 1·07	0·50	0·51	0·92	0·85, 1·03	0·56
2	1·5	2·12	2·05, 2·2	0·71	1·5	2·16	2·12, 2·2	0·70
3	3·0	3·5	3·4, 3·6	0·86	3·0	3·53	3·44, 3·63	0·85
4	5·0	5·02	4·85, 5·20	1·00	5·0	5·42	5·24, 5·6	0·92
5	8·0	7·30	7·2, 7·4	1·10	8·0	7·83	7·7, 7·96	1·02
6	12·5	10·7	10·5, 11·0	1·17	12·5	11·0	10·4, 11·6	1·14
7	25·0	16·5	16·0, 17·0	1·51	25·0	16·0	—	1·70

Tabelle 90.

D. K. Essigsäure in 2 KBr L. B. am siebenten Tage.

	$C_{H^\cdot}$	$C_{2(KBr)}$	α_2	K
1	1·28 . 10^{-4}	3·80 . 10^{-4}	33·7 %	6·51 . 10^{-5}
2	2·32	8·51	27·3	8·70
3	3·18	13·2	24·0	10·0
4	3·96	19·1	20·8	10·4
5	4·77	25·5	18·7	11·0
6	5·60	32·6	17·2	11·6
7	6·88	39·6	?	?
			Mittel	**10·3 . 10^{-5}**

Der Titer der Lösung hat sich am siebenten Tage nicht verändert

25 ccm der Lösung verbrauchten	2·60 ccm $^{1}/_{10}$-norm. $NaOH$
Essigsäuretiter	$1{\cdot}04 \,.\, 10^{-2}$
Anfangstiter	$1{\cdot}07 \,.\, 10^{-2}$

Nach einer Woche hat die Konstante nur um ca. 10 % abgenommen. Der Vergleich der Abnahme der D. K. mit der Zeit für verschiedene Konzentrationen von Kaliumbromid scheint anzudeuten, dass diese Abnahme desto langsamer erfolgt, je grösser die Konzentration des Salzes ist.

Im allgemeinen ist die Veränderung der D. K. mit der Zeit bei Kaliumbromid die grösste von allen untersuchten Salzen (einschliesslich Natriumbromid). Anderseits zeigt auch die Kurve, die die Änderung der D. K. mit der Salzkonzentration darstellt, bei Kaliumbromid einen ganz andern Verlauf, als bei allen andern Salzen (vgl. Tabelle 102 und Fig. 1). Dieses Verhalten soll weiter diskutiert werden, hier möchte ich es bloss andeuten, um auf den Zusammenhang zwischen dem unregelmässigen Verlaufe der D. K.-Kurve und der verhältnismässig sehr raschen Abnahme der D. K. mit der Zeit aufmerksam zu machen. Der hohe Wert dieser Abnahme kann gewiss die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigen, nie aber in so hohem Grade, dass man daraus den unregelmässigen Verlauf der D. K.-Kurve erklären könnte.

Die Wechselwirkung zwischen Methylorange und Kaliumbromid sollte bei niedrigern Konzentrationen (bis 1-norm.) viel grösser als bei allen andern untersuchten Salzen sein und vielleicht auch von etwas verschiedener Natur, worauf die grosse Abnahme der D. K. mit der Zeit hinweist. Leider sind keine Versuche mit Bromwasserstoff, analog denjenigen mit Salzsäure bei Chloriden, vorhanden, welche als Mass der Wechselwirkung zwischen Methylorange und Kaliumbromid dienen könnten. Darum sind auch die Bromide und besonders Natriumbromid nicht so eingehend wie die Chloride untersucht.

Natriumbromid.

1. $^{1}/_{4}$-norm. $NaBr$.

Tabelle 91.

$^{1}/_{4}$ $NaBr + 3{\cdot}52 \,.\, 10^{-2}$ E. d. 10. VI. 10.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaBr)$		n_1/n_2	$n_1(H_2O)$		$n_2(NaBr)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·51	0·38	0·35 0·41	1·34	0·46 0·52	0·49	0·35	1·40	1·37
2	1·5	1·15	1·11 1·19	1·30	1·48 1·52	1·5	1·15	1·30	1·30

Tabelle 91 (Fortsetzung).

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaBr)$		n_1/n_2	$n_1(H_2O)$		$n_2(NaBr)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
3	3·0	2·52	{2·34, 2·7}	1·19	{2·84, 3·05}	2·95	2·52	1·17	1·18
4	5·0	4·37	{4·28, 4·46}	1·14	{4·88, 5·02}	4·95	4·38	1·13	1·14
5	8·0	7·2	{6·9, 7·5}	1·11	{7·95, 8·15}	8·05	7·2	1·12	1·12
6	12·52	11·5	{11·0, 12·0}	1·09	{12·5, 13·0}	12·75	11·5	1·11	1·10
7	25·0	19·0	{18·0, 20·0}	1·31	{23·0, 26·0}	24·5	19·0	1·29	1·30

Tabelle 92.

D. K. Essigsäure in $^1/_4$ *NaBr*.

	$C_{H^\cdot}$	$C_2(NaBr)$	α_2	K
1	$1·28 . 10^{-4}$	$0·51 . 10^{-3}$	25·3 %	$[4·33 . 10^{-5}]$
2	2·32	1·55	14·9	4·07
3	3·18	3·25	9·77	3·44
4	3·96	5·25	7·54	3·23
5	4·77	7·85	6·07	3·09
6	5·60	11·0	5·10	3·01
7	6·88	15·3	4·49	3·24
			Mittel	$3·30 . 10^{-5}$

2. $^1/_2$-norm. *NaBr*.

Tabelle 93.

D. K. Essigsäure in $^1/_2$ *NaBr* am ersten Tage.

($^1/_2$ *NaBr* + $2·23 . 10^{-2}$ *E.* I. d. 7. VI. 10.)

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaBr)$		$C_{H^\cdot}$	$C_2(NaBr)$	α_2	K
1	0·5	0·58	{0·5, 0·65}	$1·28 . 10^{-4}$	$0·51 . 10^{-3}$	25·3 %	$4·34 . 10^{-5}$
2	1·5	1·75	{1·7, 1·8}	2·32	1·45	15·9	4·40
3	3·0	3·24	{3·1, 3·38}	3·18	2·57	12·3	4·48
4	5·0	5·5	{5·4, 5·6}	3·96	4·02	9·85	4·33
5	8·15	8·7	—	4·77	5·67	8·42	4·39
6	12·5	12·85	{12·2, 13·5}	5·60	7·59	7·38	4·46
7	25·0	25·5	{25·0, 26·0}	6·88	11·3	6·11	4·47
						Mittel	$4·41 . 10^{-5}$

Tabelle 94.

$^1/_2$ *NaBr* + 2·23 . 10−2 *E.* II. d. 8. VI. 10.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaBr)$		n_1/n_2	$n_1(H_2O)$		$n_2(NaBr)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·5	0·62	0·6, 0·65	0·80	0·44, 0·60	0·52	0·61	0·85	0·83
2	1·51	1·74	1·67, 1·82	0·87	1·48, 1·55	1·51	1·73	0·87	0·87
3	3·0	3·37	3·3, 3·45	0·89	2·85, 3·05	2·92	3·3	0·89	0·89
4	5·0	5·6	5·5, 5·7	0·89	4·90, 5·08	4·99	5·6	0·87	0·88
5	8·0	8·7	8·4, 9·0	0·92	7·60, 8·36	7·98	8·72	0·92	0·92
6	12·52	13·7	13·5, 14·0	0·91	12·0, 13·5	12·75	13·5	0·95	0·93
7	25·0	26·5	25·0, 28·0	0·95	23·5, 25·0	24·25	25·0	0·97	0·96

Tabelle 95.

D. K. Essigsäure in $^1/_2$ *NaBr* am zweiten Tage.

	$C_{H^{\cdot}}$	$C_2(NaBr)$	α_2	K
1	1·28 . 10−4	0·52$_4$. 10−4	24·4 %	4·14 . 10−5
2	2·32	1·43	16·1	4·47
3	3·18	2·65	12·0	4·34
4	3·96	4·13	9·58	4·19
5	4·77	5·75	8·29	4·31
6	5·60	7·80	7·17	4·33
7	6·88	11·4	6·05	4·43
			Mittel	**4·36 . 10−5**

Praktisch hat sich die Lösung im Dunkeln bewahrt, am zweiten Tage gar nicht verändert.

3. 1-norm. *NaBr*.

Tabelle 96.

1 *NaBr* + 1·07 . 10−2 *E.* I. d. 5. VI. 10.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaBr)$		n_1/n_2	$n_1(H_2O)$		$n_2(NaBr)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·5	1·03	—	0·49	0·48, 0·58	0·53	1·0	0·53	0·51
2	1·55	2·32	2·24, 2·40	0·67	1·43, 1·56	1·49	2·35	0·63	0·65
3	3·0	4·26	4·16, 4·36	0·71	3·0, 3·23	3·1	4·27	0·73	0·72
4	5·0	6·37	6·15, 6·60	0·79	5·0, 5·2	5·1	6·42	0·79	0·79
5	8·0	9·48	9·36, 9·60	0·84	7·7, 8·23	7·96	9·5	0·84	0·84
6	12·53	13·8	13·5, 14·1	0·91	12·38, 12·88	12·63	13·85	0·91	0·91
7	25·0	24·0	23·0, 25·0	1·04	23·0, 25·0	24·0	25·0	0·96	1·00

Tabelle 97.

D. K. Essigsäure in 1 *NaBr* am ersten Tage.

	$C_{H^{\cdot}}$	$C_2\,(NaBr)$	α_2	K
1	$1{\cdot}28\,.\,10^{-4}$	$4{\cdot}04\,.\,10^{-4}$	31·7 %	[$5{\cdot}94\,.\,10^{-5}$]
2	2·32	9·02	25·7	8·03
3	3·18	14·9	21·3	8·60
4	3·96	21·8	18·3	8·90
5	4·77	29·5	16·1	9·18
6	5·60	37·9	14·8	9·70
7	6·88	53·5	12·8	10·1
			Mittel	$9{\cdot}10\,.\,10^{-5}$

Tabelle 98.

1 *NaBr* + $1{\cdot}07\,.\,10^{-2}$ *E.* II. d. 6. VI. 10.

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaBr)$		n_1/n_2		$n_1(H_2O)$	$n_2(NaBr)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·52	1·05	1·0 / 1·1	0·50	0·50 / 0·58	0·54	1·08	0·51	0·51
2	1·52	2·7	2·6 / 2·8	0·56	1·5 / 1·8	1·65	2·73	0·61	0·58
3	3·0	4·5	4·3 / 4·7	0·66	3·0 / 3·22	3·11	4·52	0·68	0·67
4	5·0	6·7	6·6 / 6·8	0·75	4·85 / 5·35	5·25	6·72	0·78	0·76
5	8·2	10·2	10·0 / 10·4	0·80	8·0 / 8·8	8·4	10·2	0·82	0·81
6	12·51	14·75	14·5 / 15·0	0·85	12·4 / 12·8	12·6	14·53	0·87	0·86
7	20·0	22·0	21·0 / 23·0	0·91	20·0 / 22·0	21·0	22·0	0·95	0·93

Tabelle 99.

D. K. Essigsäure in 1 *NaBr* am zweiten Tage.

	$C_{H^{\cdot}}$	$C_2\,(NaBr)$	α_2	K
1	$1{\cdot}28\,.\,10^{-4}$	$4{\cdot}04\,.\,10^{-4}$	31·7 %	[$5{\cdot}94\,.\,10^{-5}$]
2	2·32	9·88	23·5	7·12
3	3·18	16·1	19·7	7·79
4	3·96	22·3	17·8	8·45
5	4·77	30·1	15·9	8·99
6	5·60	39·4	14·2	9·28
7	6·48	49·5	13·1	9·77
			Mittel	$8{\cdot}60\,.\,10^{-5}$

Die mittlere D. K. hat während 24 Stunden nur um ca. 5 % abgenommen (die Lösung vom Lichte geschützt).

4. $^3/_2$-norm. *NaBr*.

Tabelle 100.

$^3/_2$ *NaBr* + 8·23 . 10−3 *E*. d. 7. IV. 10. (Essigsäuretiter 5·45 . 10−2).

	$n_1(H_2O)$	$n_2(NaBr)$		n_1/n_2		$n_1(H_2O)$	$n_2(NaBr)$	n_1/n_2	Mittel n_1/n_2
1	0·5	1·03	—	0·38	0·55, 0·66	0·6	1·3	0·46	0·42
2	1·5	2·35	2·2, 2·5	0·64	1·55, 1·75	1·6	2·35	0·68	0·66
3	3·0	3·55	3·4, 3·7	0·85	2·8, 3·2	3·0	3·55	0·85	0·85
4	5·0	5·4	5·2, 5·6	0·93	5·3, 5·5	5·4	5·4	1·00	0·96
5	8·0	7·8	7·6, 8·0	1·03	8·4, 8·6	8·5	7·8	1·09	1·06
6	12·5	10·5	10·0, 11·0	1·19	12·0, 13·0	12·5	10·5	1·19	1·19
7	25·0	16·0	—	1·56	25·0, 26·0	25·5	16·0	1·60	1·58

Tabelle 101.

D. K. Essigsäure in $^3/_2$ *NaBr*.

	$C_{H^\cdot}$	$C_2(NaBr)$	α_2	K
1	1·29 . 10−4	3·71 . 10−4	34·8 %	[6·88 . 10−5]
2	2·34	6·84	34·2	12·1
3	3·21	10·2	31·4	14·7
4	4·00	14·2	28·2	15·7
5	4·82	19·1	25·2	16·3
6	5·66	24·3	23·2	17·1
7	6·95	31·8	21·8	19·4
			Mittel	**16·0 . 10−5**

Bei höhern Konzentrationen, 1- und $^3/_2$-norm., nimmt die D. K. mit der Essigsäurekonzentration sehr stark zu, nämlich beim Übergange von der zweiten zur siebenten Reihe bei 1-norm. *NaBr* um 25% und bei $^3/_2$-norm. *NaBr* um 60%. Dieses Verhalten kann vielleicht seine Erklärung in sehr starker Neutralsalzwirkung bei hohen Konzentrationen finden. Bei 2-norm. *NaCl* und *KBr* nimmt auch in demselben Konzentrationsintervalle der Wert der D. K. um ca. 20 bis 25% zu. Bei Natriumbromid macht sich nur diese Zunahme wegen seiner verhältnismässig am stärksten ausgeprägten Neutralsalzwirkung schon bei niedrigern (1- und $^3/_2$-norm.) Konzentrationen merkbar.

Die Abnahme der D. K. mit der Zeit scheint bei Natriumbromid viel kleiner als bei Kaliumbromid zu sein.

V. Diskussion der Resultate.

Dissociationskonstanten.

Sämtliche Dissociationskonstanten, mit Ausnahme derjenigen für $^3/_2$-norm. Natriumbromid und 2-norm. Natriumchlorid, haben einen sehr guten Mittelwert, welcher keine grössern Abweichungen als ± 2 bis $3\,\%$ von den einzelnen Beobachtungen zeigte, ergeben. Ausserdem haben die Dissociationskonstanten in den meisten Fällen keinen ausgeprägten Gang mit der Zunahme der Säurekonzentration aufgewiesen. Im ersten Augenblicke ist man geneigt, in diesem Verhalten allein eine Bestätigung der Theorie der Neutralsalzwirkung zu sehen, welche erfordert, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für die Lösungen von schwachen Elektrolyten in Salzlösungen von konstanter Konzentration gilt[1]). Es hat sich aber erwiesen, dass die beobachteten D. K.-Werte nicht nur von der Dissociationskonstanten der Essigsäure, sondern noch von andern Ursachen, hauptsächlich aber von dem durch das Salz veränderten Dissociationszustande des Methylorange abhängen. Selbstverständlich wird sich in diesem Falle die Dissociationskonstante mit der Säurekonzentration nicht ändern, nur wird sie wegen grösserer Empfindlichkeit grösser. Die Bildung doppelter Verbindungen zwischen Methylorange und dem Salze wird auch die Konstanz der Dissociationskonstanten nicht beeinträchtigen. In dieser Weise kann diese Konstanz allein nicht als entscheidender Beweis der Neutralsalzwirkung angesehen werden, vielmehr wird ein solcher nur nach der Betrachtung der Gesamtheit der beobachteten Erscheinungen geliefert.

Die Zeitfunktion.

Das allmähliche Verschwinden der Färbungsintensität aller Methylorange-Säurelösungen in Gegenwart von Salzen kann als eine allgemeine Eigenschaft angenommen werden. Sie tritt im Falle Salzsäure wie Essigsäure, wenn nicht schon am zweiten Tage, jedenfalls ein paar Tage nach der Bereitung ganz deutlich hervor und scheint am stärksten bei Kaliumbromid zu werden.

Da weiter bewiesen wurde, dass der Säuretiter sich mit der Zeit nicht ändert, so muss man die beobachtete Entfärbung der Lösungen einer mit der Zeit zwischen Methylorange und den Salzen fortschreitenden Reaktion, welche wahrscheinlich auch von der Gegenwart der Wasserstoffionen abhängt, zuschreiben. Diese Reaktion scheint durch das Licht (vgl. Kaliumbromid) begünstigt zu werden, bei dessen Abschlusse sie niemals vor dem zweiten und sogar dritten Tage wahrgenommen werden

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 69, 438 (1908).

konnte. Die Messungen können also am ersten Tage mit voller Sicherheit, dass keine Veränderung in der Lösung stattfand, ausgeführt werden.

Der Endzustand, zu welchem diese Reaktion führt, ist für unsere Untersuchung ohne Bedeutung, weil bei ihm Methylorange so tiefgreifende Veränderungen erfährt, dass es in keiner Weise mehr als ein Indikator betrachtet werden kann. Sollte der Anfangszustand, bei welchem die Messungen ausgeführt wurden, kein Gleichgewichtszustand sein, so würden gewiss alle Messungen zufällig. Da aber alle ausgeführten Messungen mit verschiedenen und an verschiedenen Zeiten bereiteten Lösungen immer dieselben Resultate ergaben, so muss man schliessen, dass der Anfangszustand wirklich einen Gleichgewichtszustand darstellt und durch ein relatives und stabiles Maximum der Entropie, welches allein für die beobachtete Erscheinung massgebend ist, gekennzeichnet werden muss. Wohl ändern sich, wie angedeutet wurde, auch rein wässerige Methylorange-Säurelösungen mit der Zeit — ihre Farbe aber wird bloss im Anfangszustande, bevor die Änderung stattgefunden hat, als Mass der Wasserstoffionen betrachtet.

Der Charakter der mit der Zeit auftretenden Reaktion kann gewiss hier nicht näher angegeben werden. Vermutlich handelt es sich um eine Änderung des Aggregatzustands des Methylorange in der Lösung, welcher als ein Kolloid zu solchen Änderungen unter dem Einflusse starker Elektrolyte sehr geneigt ist. Zu entscheiden, ob noch dazu eine chemische Reaktion hier ins Spiel kommt, gibt es keine Anhaltspunkte.

Da bei allen massgebenden Messungen diese Reaktion überall eliminiert worden ist, so kann man gewiss auf ihre nähere Kenntnis, welche keinen direkten Einfluss auf unsere Resultate haben würde, verzichten.

Graphische Darstellung.

In der Tabelle 102 sind alle D. K.-Werte der Essigsäure in verschiedenen Salzlösungen von verschiedener Konzentration zusammengestellt, aus welchen Daten die Kurvenschar der Fig. 1 konstruiert ist. Als Abszisse sind Salzkonzentrationen, als Ordinate respektive D. K. gewählt. Jeder Reihe der Tabelle 102 entspricht eine Kurve in Fig. 2.

Tabelle 102.
Zusammenstellung der D. K.-Werte.

	0	1/4	1/2	1	3/2	2
KBr	1·80 . 10−5	3·40	4·70	7·50	—	12·0 . 10−5
KCl		2·11	2·95	4·50	7·40	10·2
NaCl		2·50	3·48	5·90	11·4	18·7
NaBr		3·30	4·40	9·10	16·0	(25·0[1])

[1]) Extrapoliert.

Fig 1.

Fig. 2.

Übersicht möglicher Hypothesen.

Jetzt handelt es sich darum, zu beweisen, dass die Neutralsalzwirkung die plausibelste Hypothese zur Erläuterung des gesammelten experimentellen Materials darstellt. Zu diesem Zwecke wollen wir zunächst einen Versuch zur Elimination aller andern möglichen Hypothesen machen.

Nehmen wir an, dass es keine Neutralsalzwirkung gibt, dann lässt sich das experimentelle Material folgendermassen interpretieren. Die Zunahme der Empfindlichkeit des Methylorange gegen Wasserstoffionen in Gegenwart von Salzen ist durch Bildung komplexer Verbindungen von Methylorange mit Salzen bedingt. Der Dissociationsgrad einer solchen Verbindung (Methylorange $\times$ Salz $\rightleftarrows$ Methylorange + Salz) sollte gewiss wegen des Massenwirkungsgesetzes mit der Konzentration des Salzes abnehmen, die Menge also ihres nichtdissociierten Anteils, welcher mit Wasserstoffionen eine stärkere Färbung als Methylorange gibt, sollte unter diesen Umständen zunehmen. Durch diesen Faktor konnte man die mit Salzkonzentration fortschreitende Farbenverstärkung des Methylorange mit Salzsäure wie auch Essigsäure erklären. Weil ohne den Neutralsalzwirkungsbegriff der Dissociationsgrad von Essigsäure als un-

verändert und bekannt betrachtet werden muss ($K = 1{\cdot}80 . 10^{-5}$), so konnte man aus dem Vergleich der für Essigsäure und Salzsäure erhaltenen Resultate die unbekannte Herabdrückung des Dissociationsgrads der Salzsäure durch Salze bstimmen, was in der Tabelle 65 ausgeführt worden ist, in welcher das Mittel der $\frac{C_1 / C_2}{C_1 / C_2\,(HCl)}$-Werte angibt, in welchem Verhältnis der Dissociationsgrad der Salzsäure herabgedrückt werden musste, um bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration gleiche Färbung im Falle von Essigsäure wie Salzsäure hervorrufen, unter der Annahme, dass die Wechselwirkung zwischen Methylorange und Salzen denselben Gesetzen in beiden Fällen folgt. Dies erklärt das Minimum der Werte der Dissociationsgrade, welche Salzsäure in Kalium- und Natriumchloridlösungen von verschiedener Konzentration von $^1/_4$- bis 2-norm. annehmen würde, und welche in der neunten Reihe der Tabelle 65 als α_{min} bezeichnet sind. Man überzeugt sich, dass diese Werte, wenn man zu ihrer Erläuterung von der Neutralsalzwirkung, welche Salzsäure von der Seite der Salze erfahren würde, absieht, ungeheuer gross sind und in keiner Weise durch das Massenwirkungsgesetz erläutert werden können. Anderseits fallen diese Werte bei $^3/_2$- und 2-norm. Lösungen für das stärker dissociierte Kaliumchlorid grösser als für Natriumchlorid aus, was dem Massenwirkungsgesetze widerspricht.

Man sieht also, dass die hier erörterte Hypothese zu Widersprüchen mit anerkannten Theorien führt und deswegen einen sehr kleinen Grad der Wahrscheinlichkeit besitzt.

Neutralsalzwirkungshypothese.

Von diesem Standpunkte aus wird folgendes Bild der Erscheinung gewonnen.

Methylorange, das ein schwacher Elektrolyt ist, soll unter dem Einflusse von Neutralsalzen eine ziemlich starke Änderung seines Dissociationszustands erfahren. Wäre es ein binärer Elektrolyt, so würde es seinen Dissociationsgrad vergrössern und selbstverständlich seine Empfindlichkeit gegen Wasserstoffionen verringern. Da es aber, wie fast allgemein anerkannt ist, ein amphoterer Elektrolyt ist, so kann der von der Seite der Neutralsalze auf es ausgeübte Einfluss nicht von vornherein vorausgesagt werden, und es kann wohl vorkommen, dass er sich in der Vergrösserung der Empfindlichkeit des Methylorange gegen Wasserstoffionen äussert. Diese Annahme stimmt mit den an Salzsäure beobachteten Tatsachen.

Die mit Kalium- und Natriumchlorid erhaltenen Resultate lassen

sich aber nicht vom Standpunkte dieses einzigen Gesetzes interpretieren (vgl. Tabelle 35). Während im Falle von Salzsäure bei höhern Salzkonzentrationen die $C_1/C_2(HCl)$-Werte für beide Salze sehr nahe aneinander liegen, unterscheiden sie sich ganz bedeutend bei niedrigern Konzentrationen. Man ist also veranlasst, anzunehmen, dass ausser dieser Neutralsalzwirkung noch die Bildung komplexer Verbindungen von Methylorange mit Salzen ins Spiel kommt, und dass die beobachteten Tatsachen durch die Zusammenwirkung dieser beiden Einflüsse bedingt sind. Dies ist gewiss das einfachste und plausibelste Bild der Erscheinung, welches, wenn man weiter zur Essigsäure übergeht, noch an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Den besten Beweis der Existenz der Neutralsalzwirkung im Falle der Essigsäure bildet der Verlauf der D. K.-Kurven für Natrium- und Kaliumchlorid (Fig. 1). Würde er nicht durch Neutralsalzwirkung, sondern, wie im vorigen Paragraphen angenommen wurde, allein durch Wechselwirkung zwischen Methylorange und dem Salze bedingt, so sollten die beiden D. K.-Kurven in ihrem obern Teile ganz nahe nebeneinander verlaufen, weil die respektiven $C_1/C_2(HCl)$-Werte für Kalium- und Natriumchlorid sich sehr wenig unterscheiden (Tabelle 35). In der Wirklichkeit weichen beide Kurven mit steigender Salzkonzentration mehr und mehr voneinander ab, was auf eine neue, von der Reaktion zwischen Methylorange und dem Salze unabhängige Ursache hindeutet, die nur als Neutralsalzwirkung aufgefasst werden kann.

Die D. K.-Kurven der Bromide bestätigen noch mehr diesen Gesichtspunkt. Die Kaliumbromidkurve verläuft nach ganz anderm Gesetze als alle andern Kurven und schneidet die Natriumchlorid- und Natriumbromidkurven, bei höhern Konzentrationen aber verläuft zwischen denjenigen für Kalium- und Natriumchlorid, näher an der Kaliumchloridkurve. Der ganze Eindruck ist, dass die Kurven der Kalium- (KCl, KBr) und Natriumsalze ($NaCl$, $NaBr$) zwei ganz verschiedene Paare bilden. Im Anschluss an ihren Verlauf bei höhern Konzentrationen sollte die Kaliumbromidkurve zwischen denjenigen für Kalium- und Natriumbromid liegen, und die Abweichung von diesem Verlaufe wird wahrscheinlich in einer ziemlich starken und von der Konzentration wenig abhängigen chemischen Wechselwirkung zwischen Methylorange und Kaliumbromid ihre Erklärung finden. Bei grossen Konzentrationen tritt aber die Neutralsalzwirkung hier wie auch bei allen andern Salzen in den Vordergrund, und die Kurvenschar der Fig. 1 liefert, wenn nicht ein absolutes, doch ein relatives Bild dieser Erscheinung. Eine Annäherung an ein absolutes Bild würde man bekommen, wenn man die

ganze Kurvenschar so gedreht dächte, dass die beobachtete Kaliumchloridkurve mit der punktierten Kaliumchloridkurve (*KCl* ber.), die den vermutlichen theoretischen Verlauf der D. K.-Kurve angibt, zusammenfiele (Tabelle 68).

Ein noch anschaulicheres Bild der Erscheinung bekommt man, wenn man den D. K.-Wert für die Konzentration 0 ($1{\cdot}80 \cdot 10^{-5}$) mit demjenigen für die Konzentration 2-norm. (für Natriumbromid extrapoliert) verbindet. Dann stellen die Neigungswinkel der Geraden mit der Abszisse (Fig. 2) ein angenähertes Mass für die relative Schätzung der Neutralsalzwirkung dar, und es folgt daraus, dass die Neutralsalzwirkung der Natriumionen bedeutend grösser ist als diejenige der Kaliumionen, und die Wirkung der Bromionen nur wenig diejenige der Chlorionen überwiegt. Die respektive Paarung der Kurven für Kalium- und Natriumsalze tritt hier noch viel deutlicher als in der Fig. 1 hervor.

Zu derselben Schlussfolgerung bin ich in meiner frühern Abhandlung[1]) gekommen, wo die Wirkung der Neutralsalze auf Kohlensäure mittels der Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff im Ultramarin untersucht wurde. Es ergab sich damals, dass bei folgenden Konzentrationen von verschiedenen Salzen der durch Neutralsalzwirkung vergrösserte Dissociationsgrad der Kohlensäure derselbe ist (erste Reihe):

	KCl	*KBr*	*NaCl*	*NaBr*
Kohlensäure	1·9	1·85	1·3	1·2
Essigsäure	1·95	1·60	1·35	1·10

Wenn man in der Fig. 1 eine Parallele der Abszisse, die die *KCl*-Kurve bei dem Abszissenwerte ca. 1·9 schneidet, zieht — sie ist mit Punkten bezeichnet —, so schneidet sie alle andern Kurven bei Konzentrationen, die in der zweiten Reihe (Essigsäure) angegeben sind, also bleibt die Reihenfolge bei Essigsäure dieselbe wie bei Kohlensäure. Dieselbe Reihenfolge wurde auch in meiner ersten vorläufigen Mitteilung[2]) für Methylorange und Kohlensäure beobachtet.

Bei Essigsäure wurden in diesem Falle alle D. K. scheinbar im Verhältnis $10 \cdot 10^{-5} : 1{\cdot}8 \cdot 10^{-5} = 5{\cdot}55$ vergrössert, die wirkliche Vergrösserung wird schätzungsweise nicht mehr als $5{\cdot}7 \cdot 10^{-5} : 1{\cdot}8 \cdot 10^{-5} = 3{\cdot}16$ betragen. Obgleich bei Kohlensäure diese Vergrösserung nicht mit derselben Genauigkeit gemessen wurde, wurde sie jedenfalls viel höher als diese Zahl geschätzt. Aus diesem Verhalten konnte man schliessen, dass die Neutralsalzwirkung für Kohlensäure viel grösser

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 426 (1908).

[2]) Loc. cit. **58**, 419 (1907).

als für Essigsäure ist, da aber die Reihenfolge der Salze dieselbe bleibt, so scheint die Neutralsalzwirkung eine additive Eigenschaft der Salzionen zu sein.

Der Umstand, dass in dem hier untersuchten Falle der Konzentrationswert für Kaliumbromid, 1·60, sich bedeutend von dem respektiven Werte für Kohlensäure, 1·85, unterscheidet, wird durch die früher erwähnten störenden Einflüsse beim Verlaufe der Kaliumbromidkurve bedingt. Sie sollte vom Anfange viel niedriger, eigentlich zwischen den Kalium- und Natriumchloridkurven verlaufen, und dann würde der respektive Konzentrationswert bedeutend höher als 1·60 ausfallen, was aus der Betrachtung der Fig. 1 unmittelbar folgt.

Ich glaube, dass die Übereinstimmung der Resultate dieser Abhandlung mit denjenigen, die ich früher[1]) auf ganz verschiedenem und unabhängigem Wege für Kohlensäure bekommen habe, nicht nur eine Bestätigung der Theorie der Neutralsalzwirkung bildet, sondern auch die Reihenfolge, nach welcher sich diese Wirkung bei verschiedenen Salzen äussert, angibt.

Anderseits bin ich mir wohl bewusst, nach dieser Abhandlung mehr als nach meinen frühern, dass ich keinen direkten und unangreifbaren Beweis der Existenz der Neutralsalzwirkung gegeben habe, und behaupte nur, dass die Neutralsalzwirkung die wahrscheinlichste und bis jetzt vielleicht die einzig wahrscheinliche Hypothese für die Wiedergabe des Verhaltens von schwachen Elektrolyten in Gegenwart von starken bildet.

Man muss doch bedenken, dass die moderne Theorie der Lösungen und der elektrolytischen Dissociation ihrerzeit sehr viele Gegner zählte, und dass die Anerkennung einer Theorie, sogar bei hohem Grade ihrer Beweiskraft, noch in bedeutendem Masse von der Weltanschauung des sie appercipierenden Geistes abhängt. Da aber die Weltanschauung, von welcher ich bei meiner theoretischen Forschung[2]) über diesen Gegenstand ausgegangen bin, als sehr verbreitet betrachtet werden kann, so glaube ich, mit dieser Abhandlung einen Schritt vorwärts in der Richtung der modernen Entwicklung der Frage gemacht zu haben.

Der einzige Weg, der einen direkten Beweis der Neutralsalzwirkung geben kann, ist die Untersuchung von Wasserstoffketten in schwach konzentrierten Säurelösungen, die verschiedene Konzentrationen verschiedener Neutralsalze enthalten. Solche Untersuchungen würden den Dissociationsgrad der Säure in Gegenwart von Salzen angeben und

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit. 63, 431 (1908).

scheinen dem Studium der Neutralsalzwirkung geeignet zu sein. Zu ihnen hoffe ich, in meiner nächsten Abhandlung überzugehen.

Die spektrophotometrischen Messungen der hier beschriebenen Vorgänge könnten auch vielleicht ein neues Licht geben, dies ist aber nicht sicher und muss noch näher erforscht werden. Sie würden jedenfalls, sogar ohne Rücksicht auf Neutralsalzwirkung, eine schöne experimentelle Arbeit bilden.

Es bleiben noch weitere kolorimetrische Untersuchungen mit verschiedenen Säuren. Wie man sieht, ist also das Untersuchungsfeld sehr weit und ausgedehnt.

Thesen.

1. Schwach dissociierte (Essigsäure) und stark dissociierte Säuren (Salzsäure) ergeben mit Methylorange etwas verschiedene Färbung. Essigsäure wird durch einen lachsfarbenen, Salzsäure durch einen kupfernen Nebenton charakterisiert. Bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration bis zum Werte von ca. 1.10^{-3} Mol/Liter ruft Essigsäure einen stärkern Farbenton im Methylorange hervor, von dieser Konzentration an umgekehrt Salzsäure.

2. Neutralsalze treten mit Methylorange in Wechselwirkung, welche sich in Steigerung seiner Empfindlichkeit gegen Wasserstoffionen äussert. Diese Steigerung wird hauptsächlich durch Änderung des Dissociationszustands von Methylorange durch Neutralsalzwirkung wie auch durch Bildung komplexer Verbindungen zwischen Methylorange und den Salzen verursacht. Dieses Verhalten spricht zugunsten des amphoteren Charakters von Methylorange.

3. Nichtelektrolyte üben keinen merkbaren Einfluss auf die Empfindlichkeit des Methylorange aus.

4. Der stärkere Fabenton der Essigsäure-Methylorangelösungen in Gegenwart von Salzen ist erstens durch Steigerung der Empfindlichkeit des Methylorange, zweitens durch Vergrösserung der Dissociationskonstanten der Säure bedingt.

Die Neutralsalzwirkung der Natriumsalze ist grösser als die der Kaliumsalze, und der Bromide grösser als der Chloride.

5. Es wurden die Grenzen gefunden, zwischen denen der durch verschiedene Konzentrationen von Natrium- und Kaliumchlorid zurückgedrängte Wert des Dissociationsgrads der Salzsäure liegt. Sie sind in der Tabelle 65 unter α_{min} und α angeführt. Der wahrscheinliche Wert des zurückgedrängten Dissociationsgrads soll sehr nahe an α liegen.

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität Kiew.
1910—1911.

Abscheidungen aus Flammen durch Elektrizität.

Von

Bruno Thieme.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 10. 11.)

Erzeugt man zwischen den in einem gaserfüllten Raum befindlichen Elektroden eine Potentialdifferenz, so hat die Ionentheorie gelehrt, dass positive Gasionen an die — Elektrode herantreten und dort durch Aufnahme eines negativen Elektrons ein neutrales Gasmolekül bilden, das als neutrales Teilchen wieder in den Gasraum zurück diffundiert.

Bei starker Spitzenentladung hat sich jedoch bei den von den Elektroden abgesaugten Gasen die eine Komponente im Überschuss gezeigt; dieser Überschuss kann aber aus andern Gründen entstanden sein, so dass es als wichtig erscheint, eine unverkennbar durch den Strom hervorgerufene feste oder flüssige Abscheidung zu erhalten.

Nun geben Metallatome in hoher Temperatur leicht ihre negativen Elektronen ab, so dass beim Einbringen eines Salzes in eine Flamme erwartet werden muss, dass sich — wie bei der Elektrolyse — das negative Elektron von dem metallischen Bestandteil der chemischen Verbindungen löst, und der Rest mit positiver Ladung sich an der in der Flamme befindlichen — Elektrode abscheidet.

Die Abscheidung wurde dadurch noch wahrscheinlicher, dass die Ionen durch das elektrische Feld beständig Energie erhalten, ihre Temperatur also höher sein muss, als diejenige der neutral gewordenen Moleküle, so dass sich diese leichter abscheiden.

Da sich die tatsächlich erhaltenen Abscheidungen am besten in ihrer Bildung bei der einfachen kohlenstoffreichen Flamme am Kohlenstoff selbst beobachten liessen, so seien diese zuerst beschrieben, weil man aus ihnen dann Rückschlüsse auf die Ausbildung der andern Abscheidungen machen kann.

Bringt man in eine Kerzenflamme in geringem Abstand voneinander die Pole einer Batterie von ca. 100 Volt, so scheidet sich am

— Pol Kohlenstoff in reichlicher Menge ab. Diese Erscheinung, die sich sehr gut zur schnellen Bestimmung der Pole in Gleichstromanlagen verwenden lässt, soll nun im folgenden näher beschrieben werden.

Benutzt wurde im allgemeinen eine Leuchtgasflamme von 7 cm Höhe, in deren obern Teil zwei Drahtelektroden von 0·5 mm Durchmesser (aus Kupfer) von entgegengesetzten Seiten eingeführt wurden, so dass sie 1 cm Abstand voneinander hatten.

Die Beobachtung geschah durch ein Mikroskop mit zwanzigfacher Vergrösserung.

Versuche.

Waren die Elektroden ungeladen, so begann sich nach einiger Zeit der gewöhnliche Russniederschlag an beiden Elektroden zu bilden.

Darauf wurde ein Potential von 42 Volt angelegt. Sofort wuchsen an der — Elektrode, besonders aus den zufällig hervorstehenden Stellen des anfänglichen, glatten Niederschlags, baumähnliche Gebilde aus dem Russ empor, die sich in Richtung der aufsteigenden Flammengase verlängerten, deren Seitenzweige sich an den Spitzen weiter teilten, sich jedoch nach Erreichen einer bestimmten Grösse an den Hauptstamm anlegten, so dass dieser an Umfang seinem Hochwachsen entsprechend zunahm.

Auch gegen die Richtung der Flammengase bildeten sich Stämme von Kohlenstoff aus, wurden jedoch kurze Zeit nach Beginn des Wachsens von der Strömung umgelegt, so dass in der Richtung gegen die Flammengase die Abscheidungen einen staudenförmigen Charakter annahmen (Fig. 1).

Fig. 1.

Die Tatsache, dass eine ähnliche Abscheidung zuweilen bei der gewöhnlichen Russbildung zu beobachten ist, nur dass die feinsten Äste fehlen, lässt dort vielleicht auf elektrische Ursachen der Abscheidung schliessen, wie sie schon durch lokale Thermoströme gegeben sein können.

Wachsen zwei Stämme dicht nebeneinander hoch, so bilden sich an den zugewendeten Seiten von Spitzen und Vorsprüngen aus Äste, die zu dem andern Stamm hinüberwachsen und nach dem Herstellen einer Verbindung die Stämme miteinander zu vereinigen suchen, was bei sehr dicht nebeneinander stehenden auch meist gelingt.

Innerhalb des Raums zwischen zwei solchen Verbindungen entstehen keine neuen Zweige mehr; das Ausfüllen des Raums geschieht augenscheinlich durch gewöhnliche Russabscheidung.

Die Äste bilden sich so lange aus, bis sie in Teile der Flamme kommen, die ihnen — durch das Mikroskop betrachtet — helle Gelbglut erteilen; es ist oft noch eine ausserordentlich feine Neubildung zu beobachten, deren Glühzustand bereits stark weiss erscheint, doch hält sich diese nur kurze Zeit.

Durch fortwährendes Entfernen der übrigen Stämme kann man sich einen einzelnen Stamm hochziehen, an dem man die Glühzustände der feinsten Endspitzen zur optischen Bestimmung der Temperatur der Flamme verwenden könnte, wenn man die nötigen Absorptionskorrektionen macht. Die Länge der Stämme, die 1 cm und mehr betragen kann, und die feinen Endzweige lassen es als sicher erscheinen, dass letztere die Temperatur des Flammenteils, in dem sie sich befinden, annehmen.

Stämme und Zweige zeigen eine gewisse Starrheit, die sich sofort verliert, wenn das Potential von den Elektroden entfernt wird; die Nebenbildungen legen sich dann an den Hauptstamm an, lassen sich aber durch Neuanlegen des Potentials meist wieder aufrichten. In den heissern Teilen der Flamme sintern die Fäden zusammen, wenn die Elektroden ohne Spannung sind; die Enden der grössern Zweige und Stämme verdicken sich dann kugelförmig, so dass der Vorgang der beim Schmelzen der Enden feiner Drähtchen beobachteten Erscheinung durchaus ähnlich ist.

Bleibt das Potential längere Zeit entfernt, so runden sich alle vorstehenden Teile ab, und es entsteht allmählich die Form des auf gewöhnliche Weise abgeschiedenen Kohlenstoffs.

Das Mindestpotential, bei dem noch eine sichtbare Bildung von Ästen beobachtet werden konnte, betrug 12 Volt, doch ist es schwer, die Grenze genau festzustellen, da die allerfeinsten Ästchen die Helligkeit der Flamme haben und nicht zur dauernden Ausbildung gelangen. Daher ist anzunehmen, dass das angegebene Potential zu hoch ist.

Beim Wachsen des Potentials von 12 Volt auf ca. 25 Volt nahm

auch die Stärke und Länge der gebildeten Äste zu, um dann bei weiterer Erhöhung des Potentials augenscheinlich die gleichen Werte zu behalten.

Die Form der Ausscheidung blieb die gleiche, ob sich die — Elektrode unter oder über der + Elektrode befand; ebenso, ob statt der Drahtelektroden Eisenelektroden mit Platten von 1 cm Durchmesser genommen wurden, die sich auf 1 cm in der Flamme gegenüber standen.

Es war anzunehmen, dass an der — Elektrode keine Ausscheidung von Kohlenstoff erfolgen würde, wenn sie sich allein in der Flamme befand, während die + Elektrode 5 cm entfernt war. Diese Annahme wurde bestätigt gefunden, weil dann alle Teile der Flamme das gleiche Potential haben, und mit dem gaszuführenden Metallrohr, wie später gezeigt werden wird, keine elektrisch leitende Verbindung besteht.

Wurden die Pole einer Influenzmaschine von 10 cm maximaler Schlagweite mit den in der Flamme befindlichen Elektroden verbunden, so erfolgte die Ausscheidung von Kohlenstoff ebenfalls am — Pol; sie erfolgte auch, wenn der + Pol entfernt war, da für die hohen Potentiale ein genügender Elektrizitätsfluss in die Körper stattfindet, welche die Flamme umgeben.

In der kohlenstoffreichen Acetylenflamme erfolgte die Abscheidung des Kohlenstoffs nicht merkbar schneller; die gewöhnliche Abscheidung geht so schnell vor sich, dass die sich ausbildenden Äste schnell verdeckt werden, und in der Hauptsache nur die staudenförmigen Entwicklungen gegen die Flammengase zur Entwicklung kommen. Fig. 2 zeigt das Bild der Kohlenstoffabscheidung in einer Acetylenflamme. Die — Elektrode war dabei ein Eisendrahtnetz von 1 × 4 cm, die positive Elektrode ein Draht von 0·5 mm Durchmesser. Elektrisch abgeschieden sind in der Figur nur oben links die feinen Spitzen mit ihren (nicht

Fig. 2.

erkennbaren) Verästelungen, und der untere Teil an der — Elektrode. Die dicken Stämme der + Elektrode sind durch gewöhnliche Russbildung hervorgerufen.

Die Kohlenstoffabscheidungen aus der Leuchtgasflamme wurden ebenfalls erhalten, wenn die Spannung eines Funkeninduktors an die Elektroden gelegt wurde. Der Induktor hatte eine maximale Funkenlänge von 20 mm und war mit Deprezunterbrecher versehen (Siemens & Halske); diese Funkenlänge erwies sich sehr geeignet. Um sicher intermittierenden Gleichstrom zu erhalten, wurde in die + und — Leitung je eine Funkenstrecke von 1 mm geschaltet. Ohne diese Massregel erfolgte eine Abscheidung von Kohlenstoff am + Pol.

Die Äste des Kohlenstoffs bildeten sich rings um die — Elektrode aus; im direkten Funkenstrom war die Bildung durch die Gewalt der Entladungen gestört. Wurden die Sekundärspulen des Induktoriums parallel geschaltet, so waren die Abscheidungen stärker. Wäre die Anziehung der Kohlenstoffteilchen eine rein elektrostatische Wirkung, so hätte die Kondensierung bei dem verringerten Potential geringer sein müssen.

Gegen die rein elektrostatische Anziehung spricht auch, dass keine Abscheidung erfolgte, wenn sich nur der auf 50 Volt geladene — Pol in der Flamme befand, was sonst hätte der Fall sein müssen.

Auch hätte der Kohlenstoff sich nicht von der Elektrode bei Umkehrung der Pole lösen dürfen, wie es nachstehend beschrieben ist, oder der positiv geladene Kohlenstoff hätte nach Abgabe seiner Ladung an der — Elektrode deren Ladung annehmen müssen, um dann wieder abgestossen zu werden, so dass eine Abscheidung überhaupt unmöglich gewesen wäre.

Kehrte man nach Ausbildung einer starken Abscheidung die Vorzeichen der Pole um, so wurde der Kohlenstoff heftig erschüttert und löste sich in grossen Flocken von der Elektrode ab. Durch das Mikroskop betrachtet, machte der Vorgang, insbesondere wegen der fortgeschleuderten Kohlenstoffteilchen, die weissglühend die Elektrode an der Ausgangsstelle der Funken verliessen, einen katastrophenartigen Eindruck.

Eine Analogie hierzu bieten die Vorgänge im elektrischen Lichtbogen zwischen Kohleelektroden, wo die Kohleteilchen der positiven Kohle auch fortgeschleudert werden.

Die negative Elektrode nimmt dagegen nur durch Verbrennung in der atmosphärischen Luft ab. Infolge der dortigen hohen Tempe-

raturen können auch die am — Pol wahrscheinlich herrschenden Bestrebungen, Kohlenstoff anzusetzen, nicht zur Durchführung gelangen.

Ist diese Annahme richtig, so liesse sich eine Analogie bei allen Lichtbögen vermuten, deren Elektroden ungleich verbrennen. Die Beobachtung pilzförmiger Ansätze an der — Kohle scheint dem Recht zu geben.

Gingen Funken zwischen Plattenelektroden von 1 cm Durchmesser in einem mit Russ erfüllten Raum über, der sich auf Zimmertemperatur befand, so war auch ein gewisser astförmiger Bau des besonders an der Kathode niedergeschlagenen Russes zu bemerken; die feinen Zweige, wie sie in der Flamme gebildet werden, entstanden erklärlicherweise nicht, da hier eine elektrostatische Anziehung stattfindet.

Dabei fand sich auch die Erklärung für eine vor mehrern Jahren an einem sogenannten Rauchkondensator beobachtete Erscheinung.

Damals wurde ein längliches Gefäss, das an seinen Enden aus mehrern Spitzen bestehende Elektroden hatte, mit Zigarettenrauch gefüllt und mit Hilfe einer Influenzmaschine eine Spitzenentladung in dem Gefäss eingeleitet, jedoch so, dass eine in den Stromkreis eingeschaltete grössere Luftfunkenstrecke den Zustand immer nur momentan herzustellen gestattete.

Sah man dann in Richtung der Funken auf das Gefäss, so war bei günstigen Lichtverhältnissen, wenn ein Funke übersprang, eine augenblickliche schwache Verdunklung des durchfallenden Lichts zu bemerken.

Bei dem obenerwähnten russerfüllten Raum bilden sich nun indirekt infolge des Funkendurchgangs aus feinen Kohlenstoffteilchen dünne, ca. 5 mm lange Fädchen, die sich senkrecht zu den Funken einstellen und den Übergang der Elektrizität zwischen Elektroden und Glaswand des Gefässes vermitteln. Die Bewegung ist stossweise vorwärts, darauf langsam auf ungefähr die gleiche Stelle zurück, sich fortwährend wiederholend, ähnlich kleinen Fischschwärmen in starker Strömung. Dieselbe Fädchenbildung während des Stromdurchgangs tritt wahrscheinlich auch bei dem Gefäss ein, das mit Zigarettenrauch gefüllt ist, nur ist sie dort so zart, dass sie dem Auge unsichtbar ist; gehen keine Funken über, so haben die Fädchen keine bestimmte Richtung, wogegen im entgegengesetzten Falle eine Ausrichtung und damit eine Verdunklung des Gesichtsfelds erfolgen muss.

Die Erscheinung, dass die Kohlenstoffpartikel der Kathode zu folgen suchen, findet sich bereits in dem bekannten Versuch des Verhaltens einer Flamme zwischen den Polen einer Hochspannungsbatterie; ebenso

darin, dass beim Durchgang von Funken durch eine Flamme, wenn die Elektroden genügend genähert sind, die Kohlenstoffteilchen, und damit die Flamme, nach der Kathode „lecken".

Die kohlenstoffärmern Teile der Flamme werden dabei von kaum verdünnten blauen Funken durchsetzt, während in den Kohlenstoffregionen der Funkenübergang dem in verdünnten Gasen ähnelt und in der selbstleuchtenden Flamme die Kohlenstoffteile der Strombahn zur Weissglut bringt. Der Funke zieht den kohlenstoffreichen Teil der Flamme den andern Teilen vor. Sehr grossen Widerstand bietet ihm die Kohlenoxydgasschicht am untern Ende der Leuchtgasflamme; er durchbahnt lieber eine längere Luftstrecke, als dass er auf dem Wege durch diese Schicht in das mit dem andern Pol verbundene Gaszuführungsrohr aus Metall geht, wodurch bei der technischen Anwendung die direkte Verbindung der Gaszuleitung mit dem + Pol der Batterie ungeeignet ist.

Beim Funkendurchgang durch die Flamme hatte das Entfernen der Kathode aus derselben die Wirkung, dass da, wo im umgekehrten Falle die Funken noch reichlich übergingen, der Funkenstrom aussetzte; die Form der Elektroden war, ebenso wie ihre Lage zur Flamme, ohne Einfluss.

Diese Erscheinung bietet eine gewisse Gewähr dafür, dass auch ausserhalb der Flamme, also im Funken, der unter gewöhnlichen Umständen die Luft durchsetzt, das Potentialgefälle an der Kathode grösser ist als an der Anode; damit erklärt sich dann die günstige Wirkung einer Platte an der — Elektrode einer Funkenstrecke.

Die Russabscheidung aus der Flamme durch den elektrischen Strom lässt auch eine technische Anwendungsmöglichkeit zu; einmal, da der so gewonnene Kohlenstoff von grosser Feinheit der Struktur und Weichheit ist, also nie die bei der gewöhnlichen Russabscheidung nicht seltenen harten Stücke enthält, des weitern auch deshalb, weil bei einem kaum in Betracht kommenden Stromverbrauch die Abscheidung schneller vor sich geht, und die Bedienung für das Loslösen des Russes erspart werden kann, da diese elektromechanisch auszuführen ist, ohne den Abscheidungsprozess zu unterbrechen.

Das Prinzip des Vorgangs würde der Fig. 3 entsprechen.

Durch die Flammen der Gaszuführung G ist ein ca. 3 mm dicker Draht P gezogen, der mit dem + Pol des Leitungsnetzes verbunden ist. Die Flammen bespülen ein an den Trägern S_1 und S_2 freischwebend aufgehängtes Drahtnetz D; dieses ist durch ein Relais R von geringem Widerstand mit dem — Pol der elektrischen Leitung verbunden. Wächst

nun der Kohlenstoff vom Drahtnetz bis zur Berührung mit dem Draht hinunter, so fliesst durch die entstandene Brücke ein Strom, der genügend stark ist, um das Relais zu betätigen; dieses schliesst den Stromkreis eines Elektromagnets *E*, welcher das mit einem Eisenschuh versehene Drahtnetz so heftig anzieht, dass der Kohlenstoff abfällt, und infolgedessen der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt wird. Das Drahtnetz kehrt in seine frühere Lage zurück, da es durch eine Messingscheibe *M* vor dem Haften am Elektromagnet geschützt ist. —

Fig. 3.

Die Folgerichtigkeit der aus der Ionentheorie abgeleiteten Anschauungen musste eine wesentliche Bestätigung erfahren, wenn es nun gelang, aus Salzflammen die in denselben enthaltenen Metalle als solche abzuscheiden.

Es wurden zwei Zinkplatten von 10×10 cm Seitenfläche mit 2 cm Abstand voneinander von entgegengesetzten Seiten an die Flamme herangebracht, so dass sich die Flamme zwischen zwei Zinkwänden befand. Zwischen den Platten wurde eine Potentialdifferenz von 50 Volt hergestellt und Kupfervitriol mittels einer Platinöse in den untern Saum der Flamme eingeführt.

Nach einiger Zeit fanden sich an der $+$ Platte in der Flammenregion kleine Kupferkugeln vor, von denen meist zwei oder drei zum

Teil verschmolzen waren. An der — Platte fanden sich Abscheidungen von Kupferoxyd, jedoch auch einzelne blanke Kupferkugeln.

Sprangen Funken zwischen den Platten über, so bildeten sich am + Pol Kupferansätze.

Bei den folgenden Beobachtungen wurden zwei Eisendrahtelektroden rechtwinklig zueinander dicht an die Flamme herangeführt und mit den Polen des Induktoriums verbunden.

Jetzt wurde eine Platinöse mit Kupfervitriolkristallen so in die Flamme eingeführt, dass der Platindraht den + Pol berührte, und die Funken kurz vor den die Flamme färbenden Kristallen auf die — Elektrode übersprangen. An der Stelle des Übergangs bildete sich auf dem Platin eine Kupferabscheidung, die solche Mengen erreichte, dass sie, in der heissen Flamme geschmolzen, einen mittelgrossen Tropfen ergab. An der — Elektrode zeigten sich geringe schlackenförmige Abscheidungen von Kupferoxyd. Bei dem in der Zersetzung begriffenen Kupfersulfat an der — Elektrode bildeten sich oft plötzlich kleine in die Flamme reichende Kristallnadeln.

Merkurinitrat auf dieselbe Weise in die (klein gestellte) Flamme eingebracht, liess beim rechtzeitigen Entfernen der Platinöse aus der Flamme winzige Quecksilberabscheidungen am + Pol erkennen[1]). In der Flamme zeigten sich auch Nebel von verdampfendem Quecksilber.

Um Abscheidungen von Natrium zu erkennen, wurde der mit Natriumchlorid bedeckte Draht so in die Flamme gebracht, dass er vollständig von der gelb gefärbten Flamme umspült wurde, und dass die Funken von seinen Enden auf die Hochspannungselektroden übergingen.

An dem Teil des Drahts, der in der Flamme für die Funken den — Pol bildete, war der Funken auf 1 bis 2 mm gelb gefärbt, während am + Pol nur die Ansatzstellen kleine gelbe Punkte zeigten; die Funken dürfen dabei nicht zu stark sein[2]).

Bei Verwendung von Kaliumchlorat waren die Erscheinungen entsprechend. Die grosse Helligkeit des Funkens am — Pol lässt vermuten,

---

[1]) J. Stark, Ann. d. Physik [4] **14**, 506 (1904), zeigt, dass die lichterregenden Elektronionen nach der Anode abgelenkt werden.

[2]) Franck und Pringsheim, Verhandl. d. d. physik. Ges. **13**, 328 (1911), werfen die Frage auf, ob die beobachteten Natriumflammen an der Elektrode von Elektronen oder von Metalldämpfen herrühren. Allem Anschein nach lässt sich die Frage für die Metalldämpfe entscheiden. Im übrigen sind diese Flammen längst bekannt; ihre tangentiale Abweichung von der geradlinigen Funkenstrecke ist zur Bestimmung von Ionengeschwindigkeiten verwendet worden.

dass sie von der Verbrennung des soeben elektrisch abgeschiedenen Natriums, bzw. Kaliums herrührt. Am + Pol ausserhalb der Flamme setzte sich das Salz staudenförmig an, ähnlich der beschriebenen Kohlenstoffabscheidung im russerfüllten Raum bei Zimmertemperatur.

Die Mehrzahl der Abscheidungen war nur mit ca. 50facher Vergrösserung im Mikroskop gut zu erkennen. Die weitern endgültigen Versuche sollen auf andere Körper ausgedehnt werden unter Benutzung einer Hochspannungsbatterie.

Zusammenfassung: Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, nach der man die Abscheidung von Metallen aus Salzflammen erhalten kann.

Berlin, den 7. September 1911.

Jahresbericht des internationalen Komitees der Atomgewichte für 1912.

Seit dem Bericht des Komitees für 1911 ist eine Anzahl wichtiger Bestimmungen von Atomgewichten erschienen, welche wie nachstehend zusammengefasst werden können:

1. **Stickstoff.** Guye und Drouguinine[1]) haben aus sieben Analysen von Stickstoffperoxyd im Mittel $N = 14{\cdot}010$ gefunden.

2. **Schwefel.** Burt und Usher[2]) haben aus der Analyse von Schwefelstickstoff, N_4S_4, das Verhältnis von $S:N$ gleich $1:0{\cdot}43687$ bestimmt. Hieraus folgt, wenn man $N = 14{\cdot}009$ setzt, $S = 32{\cdot}067$ in guter Übereinstimmung mit dem in unserer Tabelle angenommenen Wert.

3. **Chlor.** Burt und Gray[3]) haben ihre Arbeit über die Dichtigkeit des Chlorwasserstoffs fortgesetzt und ihre frühere Bestimmung $Cl = 35{\cdot}46$ bestätigt.

4. **Jod.** Baxter[4]) hat das Verhältnis von Jod zu Silber von neuem mit äusserster Sorgfalt bestimmt. Verbindet man seine Ergebnisse mit dem früher bestimmten Verhältnis zwischen Silber zu Jodpentoxyd, so ergibt sich $Ag = 107{\cdot}864$ und $J = 126{\cdot}913$. Der Wert für Silber ist abweichend von dem, welchen Richards und Willard gefunden haben, und der Unterschied hat bisher noch keine Erklärung gefunden.

5. **Natrium.** Goldbaum[5]) hat Analysen des Chlornatriums und des Bromnatriums nach einer neuen elektrolytischen Methode ausgeführt. Die Salze wurden mit einer Quecksilberanode und einer gewogenen Silberkathode elektrolysiert, und auf der letztern wurde das Halogen in wägbarer Gestalt gesammelt. Für Chlornatrium fand Goldbaum, mit $Cl = 35{\cdot}458$, $Na = 22{\cdot}997$; für Bromnatrium, mit $Br = 79{\cdot}920$, $Na = 22{\cdot}998$.

6. **Calcium.** Zwei Abhandlungen von Richards und Hönigschmid[6]) über das Atomgewicht des Calciums sind veröffentlicht worden. Aus Analysen des Calciumbromids ergab sich $Ca = 40{\cdot}070$, für $Ag = 107{\cdot}88$. Aus Analysen des Chlorids ergab sich $Ca = 40{\cdot}074$.

[1]) Journ. Chim. Phys. **32**, 513.
[2]) Proc. Roy. Soc. **85 A**, 82.
[3]) Chem. News **103**, 161 u. 170.
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1591.
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 35.
[6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1577 und **33**, 28.

Der Wert 40·07 ist als richtig angenommen und der Tafel am Ende dieses Berichts einverleibt worden.

7. **Kadmium.** Perdue und Hulett[1]) schliessen aus elektrolytischen Analysen des Kadmiumsulfats, dass das Atomgewicht des Kadmiums nahe bei 112·30 liegt. Dies ist niedriger als der angenommene Wert; da aber die Untersuchung mit andern Salzen des Kadmiums fortgesetzt wird, kann eine Änderung in der Tabelle einstweilen verschoben werden.

8. **Quecksilber.** Easley[2]) hat seine Arbeit über das Atomgewicht des Quecksilbers nach verschiedenen Methoden fortgesetzt. Neue Analysen des Chlorids geben $Hg = 200·63$ in Bestätigung seiner frühern Bestimmungen. In einer privaten Mitteilung berichtet er, dass die Analysen des Bromids ihm denselben Wert ergeben haben. Die neue Zahl, $Hg = 200·6$, sollte angenommen werden.

9. **Vanadium.** Mc Adam[3]) hat durch Reduktion des Natriumvanadats zu Natriumchlorid durch Erhitzen in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff $V = 50·967$ oder 51·0 in runder Zahl gefunden. Der letztere Wert ist ausreichend wahrscheinlich.

10. **Tantal.** Balke[4]) hat durch Hydrolyse von Tantalpentachlorid das Verhältnis von $2\,TaCl_5 : Ta_2O_5$ bestimmt. Das Mittel von fünf übereinstimmenden Versuchen ergibt $Ta = 181·52$, wenn $Cl = 35·46$ angenommen wird. Der abgerundete Wert 181·5 kann aufgenommen werden.

11. **Tellur.** Die 1909 erwähnte Arbeit von Browning und Flint über die Fraktionierung des Tellurs durch Hydrolyse des Tetrachlorids ist von Flint[5]) fortgesetzt worden. Die aufeinander folgenden Fraktionen ergaben ein beständig abnehmendes Atomgewicht. Sieben Analysen des basischen Nitrats, welches aus der zehnten Fraktion stammte, gaben Werte für Te, die zwischen 124·25 bis 124·42 liegen. Da die Arbeit noch weiter fortgesetzt wird, so würde die Annahme irgendeiner dieser niedrigen Zahlen verfrüht sein.

12. **Eisen.** Baxter, Thorvaldsen und Cobb[6]) haben aus der Analyse des Ferrobromids $Fe = 55·838$ für $Ag = 107·88$ gefunden. In einer andern Mitteilung[7]) geben Baxter und Thorvaldsen den

[1]) Journ. Phys. Chem. **15**, 155. Vgl. auch Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 888.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1117.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1603.

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1127.

[5]) Amer. Journ. Sci. [4] **30**, 209.

[6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 319.

[7]) Loc. cit. S. 337.

Wert $Fe = 55{\cdot}836$ an. Der letztere Wert ist das Mittel von zwei Reihen, wobei Meteoreisen als Ausgangspunkt diente. Der Wert 55·84 ist in die Tabelle aufgenommen worden.

13. **Uranium.** Oechsner de Coninck[1]) hat durch die Reduktion von UO_2Cl_2 und $UO_3.H_2O$ zu UO_2 im Wasserstoffstrom den Wert $U = 238{\cdot}5$ erhalten. Die Arbeit hat indessen nur annähernden Charakter.

14. **Scandium.** Meyer und Winter[2]) finden in einer Reihe von vorläufigen Experimenten Werte für Sc, welche von 44·86 bis 45·37 sich erstrecken; das Mittel ist 45·12. Dies ist höher als der bisher angenommene Wert, aber die Annahme der Zahl erscheint verfrüht, denn es sind noch weitere Einzelheiten erforderlich.

15. **Neodym.** Durch ausgedehnte und sorgfältige Analysen des Chlorids haben Baxter und Chapin[3]) von neuem das Atomgewicht des Neodyms bestimmt. Aus dem Verhältnis $NdCl_3 : 3Ag$ folgt $Nd = 144{\cdot}268$. Aus dem Verhältnis $NdCl_3 : 3AgCl$ folgt $Nd = 144{\cdot}272$. Eine kleine Korrektion erhöht den Wert auf 144·275. Der abgerundete Wert 144·3, der in unserer Tabelle enthalten war, kann ganz wohl beibehalten werden.

16. **Erbium.** Aus Analysen und Synthesen des Sulfats von „Neoerbium" findet Hofmann[4]) $Er = 167{\cdot}68$. Die Zahl kann abgerundet werden auf 167·7.

17. **Argon.** Bestimmungen der Dichte des Argons von Fischer und Froboese[5]) ergeben einen mittlern Wert von 19·95. Daraus folgt $A = 39{\cdot}90$.

18. **Niton.** Gray und Ramsay[6]) haben mittels der Mikrowage die Dichtigkeit der gasförmigen Emanation aus Radium bestimmt, welche sie Niton genannt haben. Als Mittelwert erhalten sie $Nt = 223$, aber sie ziehen den Wert 222·4 vor. Das Gas gehört der Argongruppe zu und scheint Anspruch darauf zu haben, in die Tabelle aufgenommen zu werden.

Nachfolgend geben wir die Atomgewichtstabelle für 1912. Entsprechend einer Anregung, die von deutscher Seite ausgegangen ist, haben wir die geänderten Werte durch ein Sternchen hervorgehoben. Die Änderungen sind gering an Zahl, und nur in zwei Fällen sind sie einigermassen beträchtlich.

Clarke, Ostwald, Thorpe, Urbain.

---

1) Compt. rend. **152**, 711 u. 1179.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 398.

3) Proc. Amer. Acad. **46**, 215.

4) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2635.

5) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 92.

6) Proc. Roy. Soc. **84 A**, 536.

Internationale Atomgewichte 1912.

Ag	Silber	107·88	*N*	Stickstoff	14·01
Al	Aluminium	27·1	*Na*	Natrium	23·00
Ar	Argon	39·88	*Nb*	Niobium	93·5
As	Arsen	74·96	*Nd*	Neodymium	144·3
Au	Gold	197·2	*Ne*	Neon	20·2
B	Bor	11·0	*Ni*	Nickel	58·68
Ba	Baryum	137·37	*Nt*	Niton *	222·4
Be	Beryllium	9·1	*O*	Sauerstoff	16·000
Bi	Wismut	208·0	*Os*	Osmium	190·9
Br	Brom	79·92	*P*	Phosphor	31·04
C	Kohlenstoff	12·00	*Pb*	Blei	207·10
Ca	Calcium *	40·07	*Pd*	Palladium	106·7
Cd	Cadmium	112·40	*Pr*	Praseodym	140·6
Ce	Cerium	140·25	*Pt*	Platin	195·2
Cl	Chlor	35·46	*Ra*	Radium	226·4
Co	Kobalt	58·97	*Rb*	Rubidium	85·45
Cr	Chrom	52·0	*Rh*	Rhodium	102·9
Cs	Cäsium	132·81	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cu	Kupfer	63·57	*S*	Schwefel	32·07
Dy	Dysprosium	162·5	*Sb*	Antimon	120·2
Er	Erbium *	167·7	*Sc*	Scandium	44·1
Eu	Europium	152·0	*Se*	Selen	79·2
F	Fluor	19·0	*Si*	Silicium	28·3
Fe	Eisen *	55·84	*Sm*	Samarium	150·4
Ga	Gallium	69·9	*Sn*	Zinn	119·0
Gd	Gadolinium	157·3	*Sr*	Strontium	87·63
Ge	Germanium	72·5	*Ta*	Tantal *	181·5
H	Wasserstoff	1·008	*Tb*	Terbium	159·2
He	Helium	3·99	*Te*	Tellur	127·5
Hg	Quecksilber *	200·6	*Th*	Thor	232·4
In	Indium	114·8	*Ti*	Titan	48·1
Ir	Iridium	193·1	*Tl*	Thallium	204·0
J	Jod	126·92	*Tu*	Thulium	168·5
K	Kalium	39·10	*U*	Uran	238·5
Kr	Krypton	82·9	*V*	Vanadium *	51·0
La	Lanthan	139·0	*W*	Wolfram	184·0
Li	Lithium	6·94	*X*	Xenon	130·2
Lu	Lutetium	174·0	*Y*	Yttrium	89·0
Mg	Magnesium	24·32	*Yb*	Ytterbium	172·0
Mn	Mangan	54·93	*Zn*	Zink	65·37
Mo	Molybdän	96·0	*Zr*	Zirkonium	90·6

Bücherschau.

Lehrbuch der praktischen Physik von Friedrich Kohlrausch. Elfte, stark vermehrte Auflage (28. bis 34. Tausend). XXXII + 736 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1910. Preis M. 11.—.

„Jeder muss schliesslich mit dem Geschick rechnen, dass seine Kräfte eine bisher ungewohnte Arbeit nicht mehr leisten, und es wird kaum eine falsche Prognose sein, wenn ich ungeachtet der vielseitigen und hingebenden Unterstützung bei einer etwaigen künftigen Auflage jenen Zeitpunkt für den Verfasser als eingetreten erachte. Es empfiehlt sich deswegen, zur Sicherheit Abschied zu nehmen von dieser Arbeit, die sich zudem in vierzig Jahren, getrieben durch die Entwicklung des Unterrichts und der Forschung, so erweitert und zu einem starken Bruchteil der Lebenstätigkeit ausgewachsen hat, dass der Verfasser zweifelt, dass er sie mit dieser Aussicht unternommen haben würde."

Mit diesen Worten leitet Friedrich Kohlrausch die Vorrede zu der letzten Auflage seines Lebenswerkes ein, die tatsächlich die letzte sein sollte, an die er seine unermüdlich gewissenhafte Hand gelegt hat. Sehr bald darauf hat ihm ein uns allen unerwarteter Tod Ruhe für immer gegeben. Als Abschiedsgabe hat er uns in der Fortsetzung dieser Vorrede noch eine Schilderung des Zustandes der Physik geschenkt, wie er damals bestand, als die erste Auflage der „praktischen Physik" erschien.

Über das Werk selbst etwas zu sagen, ist an dieser Stelle nicht nötig, da jeder Leser der Zeitschrift es kennt. *W. O.*

Les diastases oxydantes et reductrices des champignons par P. Sée. 38 S. Paris, F. Alcan, 1910. Preis Fr. 2.—.

Es sind Versuche mit Psalliota campestris angestellt worden, welche ergaben, dass verschiedene Oxydasen in dem Safte dieses Pilzes vorhanden sind. Zunächst ein Ferment ähnlich der Laccase, das aber Pyrogallol nur schwach oxydiert; ferner ein Ferment, das der in den Zellen tierischer Gewebe enthaltenden Oxydase ähnlich ist; endlich ein der Tyrosinase ähnliches. Dazu sind Cofermente vorhanden. Ausserdem wurde eine Katalase nachgewiesen. *W. O.*

A text book of organic chemistry by W. A. Noyes. Second edition, revised. XVII + 537 S. New York, H. Holt & Co. 1910.

Dieses mit selbständiger Auffassung geschriebene wertvolle Lehrbuch ist durch eine deutsche Übersetzung seit längerer Zeit den deutschen Chemikern bekannt. Die Verbesserungen der zweiten Auflage beziehen sich in erster Linie auf das Kapitel der Eiweissverbindungen. *W. O.*

La chimie de la matière vivante par J. Duclaux. 281 S. (Nouvelle Collection scientifique.) Paris, F. Alcan, 1910.

Der Verfasser beginnt sein Buch mit einer Einleitung über die allgemeinen Gesetze der Chemie welche zwar beweist, dass ihn der gegenwärtige Zustand in den

Köpfen der meisten Chemiker und auch der meisten Lehrbuchverfasser bezüglich der chemischen Grundbegriffe mit Recht als ungenügend aufgefallen ist, aber auch zeigt, dass seine eigene Arbeit an der Aufklärung eben dieser Begriffe ihn noch nicht so weit geführt hat, wie die Angelegenheit tatsächlich bereits geführt worden ist. Wenn er beispielsweise des Berichterstatters „Prinzipien der Chemie“ nachlesen wollte, so würde er sich davon überzeugen, dass ausser den von ihm genannten Grundgesetzen noch einige andere (z. B. das von der Erhaltung der Elemente) sich aussprechen lassen, die von ihm wie von den meisten andern Autoren stillschweigend angenommen werden. Auch würde er, falls ihm der Begriff des chemischen Potentials bekannt wäre, den Zerfall des Kupferjodids im Kupferjodür und Jod nicht „rätselhaft“ finden, da doch ersteres ein Reduktions- und letzteres ein Oxydationsmittel sei. Kupferjodür ist eben kein Reduktionsmittel. Ebenso würde er lernen, dass die Löslichkeit des Goldes in verdünnter Lösung von Cyankalium so wenig ein Rätsel ist, dass sie sogar als Schulbeispiel für die Wirkung der Komplexbildung dienen kann. So hat denn auch der Verfasser nicht das Recht, den wissenschaftlichen Stand der Chemie mit so dunklen Farben zu schildern, wie er es in seinem Einleitungskapitel tut. Natürlich ist die Erkenntnis dessen, wie wenig man weiss, der Anfang aller wahren Wissenschaft; hier liegt es aber nicht so sehr an der Chemie als Wissenschaft, wie an der Kenntnis des Verfassers von den vorgeschrittenern Gebieten der Chemie.

Abgesehen von dieser Reserve findet sich in dem Buche manches Lobenswerte. Es ist in einem lebhaften Stile geschrieben, und der Verfasser weiss die behandelten Probleme seinem Leser so lebendig zu machen, dass er mit überdurchschnittlichem Interesse der Darstellung folgt. Die behandelten Kapitel sind: die chemische Synthese; der Begriff der Symmetrie; Chlorophyll; die Diastasen; die alkoholische Gärung; die organisierte Materie; die Katalyse; die chemischen Gleichgewichte; das unendlich Kleine in der Chemie; Leben und Tod. Aber immer wieder stösst man auf übertriebene Ausdrücke eines Skeptizismus, der der Wissenschaft Unrecht tut. So liest man S. 226, dass die Chemie ausser Stande sei, einen wesentlichen Unterschied zwischen einem belebten Körper und einem Leichnam aufzustellen. Tatsächlich ist die chemische Dynamik, der Ablauf der Reaktionen, in beiden Fällen ganz verschieden. Und das ist doch zweifellos ein chemischer Unterschied.

Es ist also eine etwas dekadente Stimmung, die hier zum Ausdruck kommt. Sie ist nicht mehr modern; sie gehörte dem Ende des neunzehnten Jahrhunderts an, das zwanzigste ist über sie zum wissenschaftlichen Optimismus hinweggeschritten. *W. O.*

Metallography by C. H. Desch. X + 429 S. (Text-books of physical chemistry, edited by Sir William Ramsay). Longmans, Green and Co, London, 1910. Preis sh 9.—.

Die überaus reichlich emporschiessenden Lehr- und Handbücher der Metallographie erweisen sich als vielfach sehr ähnlich untereinander, dank der feststehenden wissenschaftlichen Unterlage, die für den Gegenstand durch das Phasengesetz gefunden worden ist; sie unterscheiden sich demgemäss fast nur den Umfang und das Vorwiegen des einen oder andern Gebietes, je nach der besondern Aufgabe oder dem besondern Interesse des Verfassers. So lässt sich über die

einzelnen Spezimina nicht eben viel besonderes sagen, zumal in der Hauptsache wesentliche Irrtümer und Missverständnisse ausgeschlossen sind.

Stichproben ergaben, dass auch das vorliegende Werk alle die Vorzüge besitzt, die auf diesem Gebiete allgemein sind. Die Literatur ist sorgfältig berücksichtigt, und die Darstellung ist sachgemäss und klar. *W. O.*

Nouvelle Théorie des Sciences Physiques. Unité de la matière. Étude des fluides. Force. Travail. Énergies rayonnantes. Electricité. Par M. Lachaud. 151 S. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1910. Preis fr. 3.50.

Die hier entwickelte Theorie beruht darauf, dass dem Äther zwar Masse und Geschwindigkeit, nicht aber lebendige Kraft zugeschrieben wird. Tut man dies, so erklärt sich die ganze Physik (nach dem Autor) mit überraschender Leichtigkeit.

Der Berichterstatter kann sich nicht entschliessen, dem etwaigen Leser diese Überraschung zu verderben, und begnügt sich daher mit der gemachten Andeutung. *W. O.*

Manuel théorique et pratique d'analyse volumétrique par L. Duparc et M. Basadonna. 170 S. Genf, Kündig, und Paris, F. Alcan, 1910.

Der Berichterstatter fand beim Aufblättern zufällig und unerwartet seinen eigenen Namen bei der Beschreibung eines Apparates zur Verifikation von Büretten, dem gegenüber er auf Vaterrechte verzichtet, weil das Wesentliche, die gesteigerte Genauigkeit der Ablesung für das Normalvolumen, verballhornt war. Dann entdeckte er am Schlusse des Werkes, das die Jahreszahl 1910 trägt, die Atomgewichtstabelle von 1907. Dies hat ihm den Mut zu weitern Forschungen genommen. *W. O.*

Introduction to physical chemistry bei H. C. Jones. XV + 279 S. New York, The Macmillan Company, 1910.

Die Elements of physical chemistry des Verfassers, dem die Amerikanische Studentenschaft nicht wenig Dank schuldig ist für die Herstellung geeigneter Lehrbücher im Gebiete der allgemeinen Chemie, haben sich in vielen Fällen als zu umfangreich für vorhandene Bedürfnisse und Mittel ergeben. So hat denn der Autor einen kurzen Abriss des Lehrstoffs bearbeitet, der den gleichen Vorzug leichter Verständlichkeit besitzt, wie das grössere Buch. *W. O.*

Outlines of chemistry with practical work by H. J. H. Fenton. First part. XVI + 365 S. Cambridge at the University Press, 1909. Preis 9 sh.

Man würde sich durchaus irren, wenn man in diesem Bande ein Lehrbuch mehr über anorganische Chemie suchte. Es handelt sich vielmehr um ein originelles Lehrhilfsmittel für das Studium der allgemeinen Chemie, aus der einzelne Kapitel in sehr kondensierter Form vorgetragen werden; angehängt sind dann Experimente, welche die Studenten zur Erläuterung oder Bestätigung des Gelernten auszuführen haben. Hierdurch hat das Buch einen sehr persönlichen Charakter erhalten, der indessen einen durchaus gewinnenden Eindruck vermöge der grossen Energie macht, mit der auf ein klares und vernünftiges Verhältnis des Studenten

zum Lerninhalt hingearbeitet wird. Die behandelten Gegenstände sind: Molekulargewicht nach chemischen und nach physikalischen Verfahren; abnorme Molekulargewichte. Molekulargewichte in Lösungen. Verbindungsgewichte. Atomgewichte. Spezifisches Volumen. Valenz. Chemische Vorgänge. Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit. Katalyse. Elektrolytische Dissoziation. Säuren, Salze Basen. Hydrolyse. Lösung. Das Phasengesetz.

Wie man sieht, macht sich der persönliche Charakter des Buches auch in der Ordnung des Materials geltend, wie denn z. B. der Berichterstatter die Behandlung der Verbindungsgewichte lieber früher eingeführt sehen möchte, als die der Molekulargewichte, zumal bereits im ersten Kapitel von dem Gesetz der Verbindungsgewichte für die Bestimmung der letztern Anwendung gemacht wird. Andererseits wird man oft mit Genugtuung erkennen, wie kräftig der Verfasser in seinen Schülern neben Wissen und Können auch die Fähigkeit wissenschaftlicher Kritik zu entwickeln weiss. So wird wahrscheinlich das Buch ausserhalb des Kreises, für das es geschrieben ist, nicht eben viel Anwendung finden; eine Anzahl der darin niedergelegten Gedanken und Methoden dagegen wird wohl sich auch in weitere Kreise verbreiten. *W. O.*

Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung herausgegeben von E. Abderhalden. Erster Band. VI + 306 S. 1910. Preis 10 M. Zweiter Band, 364 S. Preis 12 M. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien.

Der Herausgeber hat sich die Aufgabe gestellt, die Einheit von Medizin und Naturwissenschaft, die durch die ausserordentlich schnelle Entwicklung der beiderseitigen Gebiete nur noch in der Theorie besteht, in dem Kopfe eines einzelnen Menschen sich aber nur ausnahmsweise realisiert zeigt, wieder nach Möglichkeit herzustellen. Hierzu dienen Zusammenstellungen neuester Fortschritte beider Gebiete aus berufener Feder, die im wesentlichen die Ergebnisse und die grossen, damit zusammenhängenden Gesichtspunkte zur Geltung bringen, das Einzelne und Zweifelhafte dagegen in den Hintergrund treten lassen. Die Veröffentlichung ist auf rund zwei Bände jährlich berechnet.

Das Inhaltsverzeichnis der beiden vorliegenden Bände weist folgende Abhandlungen auf: Miethe, Farbenphotographie. Brunswig, schlagwettersichere Sprengstoffe. A. Bach, die langsame Verbrennung und die Oxydationsfermente. Th. Niethammer, Methoden und neuere Ergebnisse der Schweremessungen. A. Korn, Entwicklung der Bildphotographie. P. Guthnik, neuere Methoden der Sonnenforschung. W. Palladin, die Eigentümlichkeiten der Fermentarbeit in lebenden und abgetöteten Pflanzen. C. Engler, Entstehung des Erdöls. Der zweite Band bringt: R. Semon, der Stand der Frage nach der Vererbung der erworbenen Eigenschaften. E. Strömer, neue Forschungen über fossile lungenatmende Meeresbewohner. K. Sapper, der gegenwärtige Stand der Vulkanforschung. G. Mié, Ionen und Elektronen. C. Frenzel, die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. E. Bircher, die kretinische Degeneration. R. Bing, über Muskelatrophien.

Wie man sieht, ist es dem Herausgeber gelungen, eine Reihe hochkompetenter Autoren über ihre speziellen Forschungen berichten zu lassen, und beinahe jeder dieser Aufsätze wird dem für weitere Verhältnisse interessierten Leser reiche

neue Aufklärung bringen. Der fernern Entwicklung der wertvollen Unternehmens sei ein aufrichtiges Glückauf zugerufen. *W. O.*

Metallographie. Ein ausführliches Lehr- und Handbuch der Konstitution und der physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften der Metalle und metallischen Legierungen von Dr. W. Guertler. I. Band: Die Konstitution. Heft 1—6. Berlin, Verlag von Gebrüder Bornträger 1909—1910. Preis M. 0.60 pro Druckbogen.

Das auf zwei Bände angelegte Werk beabsichtigt, ein Lehr- und Handbuch der Metallographie im grössten Umfange zu sein, das heisst sowohl den Leser in die Begriffswelt dieses neuen Gebietes einzuführen, das für die Industrie und Technik ebenso wichtig wie für die reine Wissenschaft interessant ist, wie auch gleichzeitig eine vollständige Sammlung der die Gesamtarbeit auf dem ganzen Gebiet darzustellen und den Leser in den Stand zu setzen, an jeder Stelle den ganzen Bestand des derzeitigen Wissens kennen zu lernen. Der Verfasser erscheint besonders befähigt für eine derartige Arbeit, da er nicht nur schon eine Anzahl Untersuchungen auf experimentellem Gebiete bereits veröffentlicht hat, die ihm eine geachtete Stellung verschafft haben, sondern auch gelegentlich in zusammenfassender Weise tätig gewesen ist. Stichproben der Arbeit lassen erkennen, dass die Darstellung nicht nur gründlich, sondern auch lebhaft ist, und dass die Anordnung des gesamten Materials dem Leser ein klares und übersichtliches Bild über den Gegenstand verschaffen kann.

Es ist zu wünschen, dass diese gross angelegte Arbeit, die in der Weltliteratur voraussichtlich die erste Stellung auf ihrem Gebiete einnehmen wird, in der erhofften kurzen Frist zu Ende gebracht wird.

Nach Beendigung des Werkes wird von neuem darüber zu berichten sein. *W. O.*

Gedenkboek. Aangeboden aan J. M. van Bemmelen. XXIX u. 461 S. De Boer. De Helder 1910.

Die Absorption. Gesammelte Abhandlungen über Kolloide und Absorption von J. M. van Bemmelen. Mit Unterstützung des Verfassers neu herausgegeben von Dr. Wo. Ostwald. 548 S. Dresden, F. H. Steinkopff 1910. Preis M. 12.—.

Der Name van Bemmelens ist bis vor kurzer Frist den Chemikern nicht eben sehr geläufig gewesen. Der Forscher hatte sich auf einem Gebiet angesiedelt, welches ganz abseits von der zeitgenössischen Arbeit und von den zeitgenössischen Interessen lag, welches weder schöne Stoffe, noch interessante und merkwürdige Vorgänge dem flüchtigen Beschauer zeigte, und welches zudem ganz andere als die gewöhnlichen Untersuchungsmethoden erforderte, um zu Resultaten zu führen. In unermüdlicher Arbeit hat nun van Bemmelen bis in sein hohes Greisenalter an dieser Arbeit sich betätigt. Das 80. Lebensjahr hatte er erreicht, als das zuerst genannte Werk ihm zu Ehren von seinen Freunden und Fachgenossen gestiftet worden ist. Etwa 50 Abhandlungen aus allen Teilen der Kulturwelt, von internationaler Gestalt auch bezüglich der Sprache, sind hier gesammelt worden, um in einem Band vereinigt dem greisen Forscher als Ehrengabe überreicht zu werden. Die schöne Sitte des Ehrenbandes hat wohl selten einen tiefern Eindruck machen mögen, als gerade in diesem Falle, wo der greise Forscher, der solange in der

Einsamkeit gearbeitet hatte, sich plötzlich als Mittelpunkt eines ausgedehnten Kreises von Mitarbeitern sah, die sich mit ihm zur Erforschung des alten Problems vereinigt hatten. Natürlich sind es nicht ausschliesslich die Arbeiten van Bemmelens gewesen, die diesen Erfolg bewirkt haben, wohl aber bildet das, was er zur Sache geleistet hat, einen erheblichen Teil dessen, was bisher zutage gefördert worden ist.

Eine andere, vielleicht ebenso eindrucksvolle und jedenfalls noch weiter reichende Ehrengabe ist das zweitgenannte Werk, welches die vielfach zerstreuten Abhandlungen des Forschers in geordneter Zusammenstellung den Fachgenossen bequem zugänglich macht und es ihnen gestattet, die vielfach noch ungehobenen Schätze von neuen Beobachtungen und originalen Betrachtungen, die sich in diesen Arbeiten finden, sich zugute zu machen und gegebenenfalls zum Ausgangspunkt neuer Arbeit zu wählen.

Und wie um diesem eindrucksvollen Ereignis die Krone aufzusetzen, ist dann vor kurzer Frist die Todesnachricht des Forscher-Veteranen durch die wissenschaftliche Welt gegangen.

Wir haben hier wieder ein Beispiel, wie vermöge der viel geschwinderen Wissenschaftsentwicklung in unserer Zeit der Forscher, selbst wenn er noch so ungewohnte und abliegende Wege begeht, doch, wenn diese Wege ihn nur in die Höhe geführt haben, noch zu seinen Lebzeiten von den Fachgenossen, die sich allmählich auf gleichem Gebiete tätig eingefunden haben, die Anerkennung entgegennehmen kann, welche jedem gebührt, der auf solche Weise neue Bahnen gebrochen hat. Und nachdem nun der verehrte Forscher die Schätze, die er während eines ungewöhnlich langen Lebens mühsam und unter wenig Dank gesammelt hatte, nunmehr dem Gesamtschatz der Wissenschaft einverleibt sieht, nachdem er ähnlich dem Patriarchen das Gefühl hegen kann, dass er in Frieden dahinfahren darf, da seine Arbeit in die Phase der Fruchtbarkeit getreten ist, da tritt denn auch wirklich das körperliche Ende ein, und der unermüdliche Forscher legt die Hand nieder, die solange an der Arbeit tätig gewesen war.

Beide Bände enthalten eine kurze Biographie van Bemmelens, die eine in holländischer, die andere in deutscher Sprache, aus der sich ergibt, was ja aus dem Gang der ganzen Angelegenheit schon zu vermuten war, dass er dem klassischen Typus der Forscher angehörte. So hat sich der Fortschritt unserer Zeit auch in diesem Falle dahin geltend gemacht, dass wir nicht mit hartem Tadel gegen eine Zeit, die ihre Männer nicht verstanden hat, dieses Lebenswerk überschauen müssen, sondern dass wir uns sagen dürfen, dass auch fernliegende und schwierige Dinge bei dem gegenwärtigen, beschleunigten Entwicklungsgang der Wissenschaft noch einigermassen rechtzeitig ihrem Wert nach erkannt werden. *W. O.*

Aus Natur und Geisteswelt. Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen. B. G. Teubner, 1909—1911. Preis M. 1.— das Bändchen.

Der Berichterstatter hat wiederholt Gelegenheit genommen, auf die ungemein wohlfeilen und von kompetenten Autoren geschriebenen Bändchen hinzuweisen, durch welche der Teubnersche Verlag eine wertvolle Arbeit an der Verbreitung soliden Wissens und an der Entwicklung wissenschaftlichen Verständnisses in den breiten Kreisen unseres Volkes leistet. Es sind nun über 350 Nummern erschienen. Unter den in letzter Zeit veröffentlichten oder neu herausge-

gebenen seien die folgenden erwähnt: Börnstein und Marckwald, sichtbare und sichtbare Strahlen. A. Stein, die Lehre von der Energie. W. Löb, Einführung in die chemische Wissenschaft. L. Grebe, Spektroskopie. H. Brik, Drähte und Kabel. R. Biedermann, die Sprengstoffe. R. Nimführ, die Luftschiffahrt. K. Kaiser, der Luftstickstoff und seine Verwertung. Wedding, das Eisenhüttenwesen. *W. O.*

Beiträge zur experimentellen Pathologie und Chemotherapie von Paul Ehrlich. 217 S. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft 1909. Preis M. 7.—.

Der vorliegende Band enthält vier Abhandlungen: experimentelle Untersuchungen über spezifische Therapie; über den jetzigen Stand der Carcinomforschung; über moderne Chemotherapie und über Partialfunktionen der Zelle. Es handelt sich um eine Zusammenstellung von Vorträgen, die der Verfasser zu verschiedenen Zeiten gehalten hat, und die uns einen Einblick in den Gedankengang gewähren, durch welchen er schliesslich bis zu den grossartigen Resultaten gelangt ist, die in unsern Tagen die Gemüter erhoben und die Überzeugung an die unbegrenzte Macht der Wissenschaft erheblich gestärkt haben. Man wird deshalb mit ganz besonderm Interesse in die Gedankenwerkstatt dieses genialen Forschers hineinblicken, in die er uns in diesen Abhandlungen frei und unbefangen Zutritt gewährt. Von ganz besonderm Interesse ist die letzte Arbeit, welche der Nobelvortrag darstellt, den Ehrlich am 11. Dezember 1908 in Stockholm gehalten hat. Er legt hierin dar, dass bisher die biologische Erforschung der Zelle eine rein morphologische gewesen ist, indem man die Teile dieses Organs, soweit man sie optisch unterscheiden kann, auf das sorgfältigste und eingehendste studiert hat. Als neues Arbeitsgebiet bezeichnet er nun ein entsprechendes, bis ins einzelne gehendes Studium der chemischen Funktionen der Zelle, von dem er sich namentlich für die Therapie ganz besondere Erfolge verspricht. Die Forschungen über die Beziehungen zwischen Toxin und Antitoxin lassen erkennen, dass es sich hier um höchst spezielle Reaktionen und Gegenreaktionen handelt, welche den Chemismus der verschiedenen Zellen mit der Tierspezies ausserordentlich stark und deutlich veränderlich zeigt. Um nun diese Tatsache sich zu veranschaulichen und eine Forschungsmethode darauf zu gründen, benutzt Ehrlich ganz ausschliesslich mechanische und strukturchemische Begriffsmittel. Er betrachtet die spezifischen chemischen Eigenschaften der verschiedenen Zellen als Wirkungen von spezifischen Seitenketten an den grossen Molekülen des Protoplasmas und gewinnt durch den Ausbau dieser Vorstellung ein Schema, in welchem er die grosse Mannigfaltigkeit der von ihm und seinen Mitforschern beobachteten Tatsachen unterbringen kann. In weiterer Entwicklung dieser Grundgedanken kommt er in seiner Rede zu einem Schluss, welcher unter den heutigen Umständen ganz besonderes Interesse verdient. Ehrlich sagt: „Ich hoffe auch, dass bei systematischer Verfolgung dieser Gesichtspunkte eine rationelle Ausbildung der Arzneimittelsynthese viel leichter als bisher möglich sein wird, und ich darf in dieser Beziehung wohl anführen, dass sich bisher das Arsenophenylglycin im Tierexperimente als ein geradezu ideales Heilmittel bewährt hat. Mit Hilfe dieses Stoffes gelingt es eigentlich bei jeder Tierspezies und jeder Art von Trypanosomeninfektion, durch eine einmalige Injektion eine vollkommene Heilung zu erreichen, und es entspricht dieses Resultat dem, was ich als therapia sterilicans magna bezeichne.“

Bekanntlich ist inzwischen die Heilung der Syphilis mit ebendemselben Mittel, das gegenwärtig als Salvarsan in den allgemeinen Gebrauch aufgenommen worden ist, gelungen, und die Voraussicht des genialen Forschers hat sich auf das glänzendste bewährt. *W. O.*

Kleines Handwörterbuch der Agrikulturchemie von Dr. Max Passon. 2 Bände. 454 u. 415 S. Leipzig, Wilh. Engelmann, 1910. Preis M. 22.—.

Das vorliegende Handwörterbuch hat den Zweck, dem praktischen Chemiker, der im Untersuchungslaboratorium mit landwirtschaftlichen Problemen in Berührung kommt, über alle in Betracht kommende Fragen und Gegenstände ausgiebige Auskunft zu erteilen und ihm zu ersparen, eine grosse und nicht immer leicht zugängliche Literatur nachzusehen. Stichproben haben zu erkennen gegeben, dass das Buch mit grosser Sorgfalt und Sachkenntnis zusammengestellt worden ist, was den chemischen Teil anbelangt; für den andern muss sich der Berichterstatter für nicht kompetent erklären. Da der junge Chemiker nie mit Sicherheit voraussehen kann, an welcher Stelle er hernach in die Praxis eintreten wird, so wird es für ihn immerhin nützlich sein, von der Existenz eines derartigen brauchbaren Beraters Kenntnis zu nehmen. *W. O.*

Joh. Gadolin, 1760—1852. In Memoriam. Wissenschaftliche Abhandlungen Johann Gadolins in Auswahl. Im Auftrag der finnländischen Sozietät der Wissenschaften herausgegeben von Edv. Hjelt und Rob. Tigerstedt. XCIII + 287 S.

Der Name des finnländischen Chemikers Gadolin ist in der Chemie dadurch heimisch geworden, dass ein Mineral, Gadolinit, mit seinem Namen bezeichnet worden ist. Seine wissenschaftliche Tätigkeit hat ihm nicht einen so dauernden Ruf verschafft, obwohl sie bemerkenswert genug gewesen ist. Die Herausgeber haben eine mit Sorgfalt und Liebe geschriebene biographische Einleitung und eine Analyse seiner Untersuchungen dem Gesamtwerke vorausgeschickt, aus dem man entnehmen kann, dass die Hauptarbeit seines Lebens die Klärung des Begriffes der spezifischen Wärme gewesen ist. Bis dahin verwechselte man die spezifische Wärme und die latente Wärme und war sich über die Beziehung dieser beiden Grössen nicht klar, während Gadolin als erster vollkommene Sicherheit in ihrer Unterscheidung bewährt hat. Ausserdem hat er eine Reihe thermischer Untersuchungen experimentell durchgeführt, die bei ihrer neuerlichen Revision sich als ungewöhnlich genau erwiesen haben.

Gadolins Tätigkeit fällt in die Entstehungszeit der Lavoisierschen Theorie der Verbrennung und in die Überwindung der Phlogistontheorie. Er hat an dieser Entwicklung einen lebhaften Anteil genommen und sich frühzeitig der modernen Chemie angeschlossen, wenn auch nicht ohne einige Reserve. Was sein Leben anlangt, so ist er in recht jungen Jahren Professor in Abo, wo sich damals die finnländische Landesuniversität befand, geworden und hat dort einen höchst erfolgreichen Unterricht ausgeübt. Er scheint der allererste Chemiker gewesen zu sein, der regelmässige praktische Übungen für seine Studenten ins Leben gerufen hat.

Als im Jahre 1827 eine grosse Feuersbrunst die Stadt Abo zerstörte, die auch die Universität mit ihren Sammlungen und Einrichtungen vernichtete, gab Gadolin seine Professur auf und zog sich auf seine Landgüter zurück. Dort

scheint er sich nicht weiter mit der Wissenschaft beschäftigt zu haben. Er ist 92 Jahre alt geworden und am 15. August 1852 gestorben.

Den gelehrten Herausgebern ist man zu grossem Druck dafür verpflichtet, dass sie den ziemlich vergessenen, aber doch hinlänglich bedeutungsvollen Forscher wieder zu Ehren gebracht und ihm in der Geschichte der Wissenschaft seine Stellung angewiesen haben. Was die Ausführung dieser Arbeit betrifft, so bedarf sie keines besondern Lobes, da die beiden Autoren auf diesem Gebiet bereits ihre vollständige Kompetenz und ihre ungewöhnliche Gewissenhaftigkeit mehrfach bezeugt haben. Das Werk ist bei F. Hirzel-Leipzig in Kommission erschienen. *W. O.*

Das Radium und die Farben. Einwirkung des Radiums und ultravioletter Strahlen auf organische und anorganische Stoffe, sowie auf Mineralien von C. Doelter. VIII + 133 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1910. Preis M. 4.—.

Der Verfasser teilt in diesem Buche eine sehr grosse Anzahl höchst mannigfaltiger und überraschender Beobachtungen mit, die er mit den grossen Radiumvorräten der Wiener Akademie angestellt hat, und die sich zunächst vorwiegend auf Mineralien, besonders Edelsteine, bezogen, später aber auf andere Stoffe, auch auf dem organischen Gebiet ausgedehnt worden sind. Ferner wurden Parallelversuche mit ultravioletten Strahlen gemacht. Die Resultate lassen sich kaum in kurzer Gestalt zusammenfassen. Im allgemeinen tritt überall Verfärbung ein, und zwar in dem Sinne, dass durch Radiumstrahlung die Färbungen sich in der Richtung Violett nach Rot verschieben. Ultraviolette Bestrahlung macht sehr häufig diese Verfärbungen rückgängig und wirkt überhaupt im allgemeinen der Radiumbestrahlung entgegen. Einzelheiten entziehen sich der Berichterstattung an dieser Stelle, wie denn überhaupt die ganze Angelegenheit noch in ihrem Anfangsstadium befindlich ist, wo noch nicht allzuviel über ihre Konsequenzen gesagt werden kann. Als Anregung zu ähnlichen Forschungen ist allerdings das vorliegende Buch durchaus aller Aufmerksamkeit wert. *W. O.*

Beiträge zur mikrochemischen Analyse von N. Schoorl. Wiesbaden, C. W. Kreidel, 1909. Preis M. 3.—.

Dieses Buch schliesst sich unmittelbar an die Arbeiten von Behrens an, durch den die allgemeine Benutzbarkeit der mikrochemischen Analyse ausführlich nachgewiesen worden ist. Wie zu erwarten hat der Verfasser mancherlei an den Darlegungen seines Vorgängers auszusetzen, trotz der generellen Anerkennung, die er ihnen natürlich widerfahren lässt.

Die Bemerkungen, welche der Verfasser macht, lassen erkennen, dass sie aus einer ausgedehnten Praxis rühren, in welcher er mit unbefangenem Blick Vorteile und Nachteile des mikrochemischen Verfahrens gegeneinander abgewogen hat. So hat er einen allgemeinen Gang der mikrochemischen Analyse ausgearbeitet, welche in ähnlicher Weise wie die Probierrohranalyse die Anwesenheit der gebräuchlichen Elemente erkennen lernt. *W. O.*

Über die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser und einigen andern Lösungsmitteln unter höhern Drucken.

Von

Wilhelm Sander.

(Mit 22 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 11.)

Es liegt eine Reihe von Messungen über die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten in einem Temperaturintervall von 0 bis 100° und bei Drucken bis zu 1 Atm. vor. Die erste Arbeit auf diesem Gebiete ist wohl die von Henry[1]), der auf Grund seiner Untersuchungen den Satz aufstellte: Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit ist proportional dem Druck des Gases. Bunsen[2]) und seine Schüler unterzogen in zahlreichen Arbeiten das Henrysche Gesetz einer Prüfung. Von neuern Arbeiten, die mit feinern Hilfsmitteln ausgeführt wurden, sind die von Bohr und Bock[3]), L. Winkler[4]), Timofejew[5]), Setschenow[6]), die die Löslichkeit von Gasen in Salzlösungen untersuchten, und die von Just[7]) zu erwähnen. Über die Abhängigkeit der Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten vom Druck finden sich in der Literatur nur wenige Angaben. Vor allem wären die Arbeiten von Chanikoff und Luginin[8]), S. v. Wroblewski[9]) und Leonardo Cassuto[10]) anzuführen. Chanikoff und Luginin untersuchten die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser bis zu einem Druck von 4 Atm.; v. Wroblewski dehnte diese Bestimmungen bis zu Drucken von 60 Atm. aus. Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen entdeckte er bei einer Temperatur von 0° ein Hydrat der Kohlensäure $CO_2 . 8H_2O$. Cassuto untersuchte die Löslichkeit von Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd in Wasser bis zu Drucken von 10 Atm. Diese Unter-

[1]) Phil. trans. 1803; Gilb. Ann. **20,** 147 (1805).
[2]) Lieb. Ann. **93,** 1, 10 (1885); Gasometrische Methoden.
[3]) Wied. Ann. **44,** 318.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9,** 171 (1892).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6,** 141 (1890).
[6]) Mém. Ac. Petersburg **22,** Nr. 6 (1875).
[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37,** 342 (1901).
[8]) Ann. Chim. Phys. **4,** 412 (1866).
[9]) Wied. Ann. **17,** 103; **18,** 290.
[10]) Nuovo Cimento [5] **6** (1903).

suchungen haben ergeben, dass die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser (Wroblewski), sowie die von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd in Wasser (Cassuto) mit steigendem Druck langsamer als proportional dem Druck zunimmt. Es fragte sich, ob diese sicher festgestellten Abweichungen vom Henryschen Gesetze, von denen zu erwarten war, dass sie bei höhern Drucken noch deutlicher hervortreten würden, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels auftreten. In diesem Falle könnten sie durch Änderungen der Molekularkontraktion bei der Kompression der Gase bedingt sein, und es war dann die Möglichkeit vorauszusehen, die Löslichkeit eines Gases in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene Lösungsmittel im voraus anzugeben. Diese Möglichkeit trifft aber, wie die Versuche gelehrt haben, nicht zu; denn die Löslichkeit der Kohlensäure wächst nur in einem Teil der Lösungsmittel langsamer, als dem Henryschen Gesetze nach zu erwarten ist, in einem andern Teil der Lösungsmittel aber bedeutend schneller. Das von mir benutzte Versuchsverfahren gestattete nur, die Löslichkeit von Gasen, deren Löslichkeit nicht zu gering ist, bis zu höhern Drucken zu verfolgen. Ich konnte mittels dieses Versuchsverfahrens die Löslichkeit von schwerlöslichen Gasen, wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, nicht genügend genau messen. Versuche mit Stickoxydul in Wasser führten zu nicht reproduzierbaren Werten. Dagegen konnte die Löslichkeit der Kohlensäure in verschiedenen Lösungsmitteln mit befriedigender Genauigkeit auch bis zu Drucken von 170 kg/qcm bestimmt werden.

Das Versuchsverfahren.

Die Methode, welcher ich mich zur Bestimmung der Löslichkeit der Kohlensäure in verschiedenen Flüssigkeiten von 20 bis 170 kg/qcm Druck bedient habe, war folgende: Das Volumen der trockenen Kohlensäure wurde bei konstanter Temperatur und bei Drucken, die von 10 zu 10 kg/qcm gesteigert wurden, bestimmt, darauf zu dem Gase das betreffende Lösungsmittel gebracht und bei denselben Temperaturen und den frühern Drucken die Volumina des Gases von neuem festgestellt.

Die Differenzen der beiden Volumina bei denselben Temperaturen und Drucken, reduziert auf 1 kg/qcm und 1 ccm des Flüssigkeitsvolumens, geben die Löslichkeit des Gases in dem untersuchten Lösungsmittel an. Zur Ausführung dieser Messungen wurde ein Cailletetscher Apparat mit dem bekannten Cailletetschen Glasrohr verwandt. Dieses Glasrohr hatte folgende Dimensionen: Länge etwa 1 m, Lumen 1·5 bis 2·5 mm,

Wandstärke 4 bis 4·5 mm und war in der Weise wie bei Cailletet in das Verschlussstück des Druckapparats eingekittet.

Die Dimensionen des bei den Versuchen angewandten Kompressionszylinders waren folgende: Höhe 36 cm (Fig. 1 *c*), Lumen 3 cm (*a*), Wandstärke 4 cm (*b*). Die Dichtung des Verschlussstücks an den Kompressionszylinder machte einige Schwierigkeiten. Die Anwendung eines Bleirings, der bei nicht zu hohen Drucken ein ausgezeichnetes Dichtungsmittel liefert, verbot sich hier aus dem Grunde, weil das Quecksilber, womit der Kompressionszylinder gefüllt war, sowohl die Bleidichtung bald zerstört, als auch das durch Blei verunreinigte Quecksilber eine genaue Ablesung der Gasvolumina verhindert hätte. Sehr gut wurde die Dichtung durch einen Ebonitring *m* erzielt (Fig. 1). Ein Schlagen auf den Schlüssel beim Anziehen der Schraube *i* musste, um Erschütterungen des Cailletetschen Rohrs zu vermeiden, unterbleiben, war aber auch nicht nötig, da ein Anziehen des Schlüssels mit der Hand genügte, um den Kompressionsapparat vollkommen dicht abzuschliessen. Das Cailletetsche Kompressionsrohr besitzt, wie bekannt, eine Erweiterung; diese Erweiterung hatte bei meinen Röhren bei einer Länge von 21 cm und einer Breite von 2·5 cm ein Volumen von ca. 55 ccm. Da der Kompressionszylinder nach Einführung des Cailletetschen Rohrs in denselben nicht genug Quecksilber enthielt, so war es nötig, ausser dem eigentlichen Kompressionszylinder noch einen zweiten anzubringen, der den Zweck eines Quecksilberreservoirs erfüllte.

Fig. 1.

Die beiden Stahlzylinder wurden durch eine Stahlkapillare, die in dem Quecksilberreservoir bis auf den Boden reichte, verbunden. Das Wasser einer Druckpumpe übertrug den Druck in das Quecksilberreservoir, worauf das Quecksilber durch die Stahlkapillare in den eigentlichen Kompressionszylinder trat.

Auf diese Weise wurde auch der Zutritt von Wasser in den eigentlichen Kompressionszylinder verhindert, so dass das Cailletetsche Rohr sich während der ganzen Dauer eines Versuchs in reinem Quecksilber

befand. Der Druck wurde an einem Kontrollmanometer von Schäffer & Budenberg abgelesen. Die Skala auf demselben war in kg/qcm zweimal auf den beiden Hälften des Manometerblatts von 0 bis 200 aufgetragen. Zwei übereinanderliegende Zeiger, die bei Drucksteigerung auseinander gingen, gaben unabhängig voneinander den Druck mit einer Genauigkeit von $^1/_{10}$ kg/qcm an.

Die Füllung des Rohrs.

Die Kohlensäure wurde aus reinem Marmor und chemisch reiner Salzsäure in einem Kippschen Apparate entwickelt. Um eventuelle Spuren von Sauerstoff zu absorbieren, durchstrich das Gas eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Pyrogallol, darauf zur Trocknung einige Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und zuletzt eine Phosphorpentoxydröhre. Das auf diese Weise erhaltene Gas war nicht vollkommen rein, sondern enthielt etwa $^1/_{10}$% Luft. Vor der Füllung des Kompressionsrohrs mit der Kohlensäure wurde dasselbe in Millimeter geteilt und kalibriert. Dieses geschah folgendermassen: Das angewärmte Rohr wurde mit einer dünnen Wachsschicht überzogen, die Millimeterteilung mit Hilfe eines Normallineals eingeritzt und mit Flussäure geätzt. Nach gründlicher Reinigung mit angesäuertem Kaliumbichromat wurde das Kaliber des Rohrs durch Verschiebung eines Quecksilberfadens bestimmt und das Gesamtvolumen des Rohrs durch Auswägen mit Wasser ermittelt.

Das Ende des dickwandigen Rohrs wurde nun über einer Gebläseflamme zu einer Kapillare ausgezogen, darauf das Rohr in das Verschlussstück eingekittet und in einer Klammer horizontal eingespannt. In den weiten Teil des Kompressionsrohrs, dessen Ende wieder verjüngt war (Fig. 1 *d*), wurde eine bestimmte Quecksilbermenge (etwa 6 ccm) gegossen. Über den verjüngten Teil der angeschmolzenen Erweiterung wurde ein Gummischlauch gezogen, das zu einer Kapillare ausgezogene dickwandige Rohr mit dem Kippschen Apparate in Verbindung gesetzt und das Gas innerhalb etwa 20 Stunden durch das Kompressionsrohr durchgeschickt. Nach Verlauf dieser Zeit schloss man den Gummischlauch kurz vor der Mündung des Rohrs mit einem Quetschhahne und unterbrach die Kohlensäurezufuhr, worauf die ausgezogene Kapillare mit einer Stichflamme geschlossen wurde. Danach schnitt man den Gummischlauch hinter dem Quetschhahne ab, richtete das Rohr auf und stellte es in einen mit Quecksilber gefüllten Tiegel. Unter dem Quecksilber wurde der Gummischlauch mit Quetschhahn entfernt und die verjüngte Mündung des Rohrs mit einem mit Queck-

silber gefüllten Näpfchen verschlossen (Fig. 1 *e*). An dieses Näpfchen war ein Eisendraht *l* angeschmolzen, der an dem weiten Teile des Rohrs entlang bis unter das Verschlussstück *k* reichte. Das vor der Füllung in das Kompressionsrohr eingeführte Quecksilber lieferte einen sichern Verschluss gegen die Aussenluft. Nachdem das Rohr auf diese Weise mit Kohlensäure gefüllt war, wurde es in den Kompressionszylinder eingeführt, das Verschlussstück mit einer Schraube dicht an den Zylinder angezogen, und dieser mit dem Quecksilberreservoir und der Druckpumpe in Verbindung gesetzt.

Das Bad.

Die Messungen wurden bei 20, 35, 60 und 100° ausgeführt. Das Bad zur Erhaltung der konstanten Temperatur bestand aus einem Glaszylinder (Fig. 1 *f*), dessen Höhe sich nach der Länge des Kompressionsrohrs richtete, und dessen Durchmesser 6 cm betrug. Um ein Springen dss Glases bei höherer Temperatur zu vermeiden, wurden solche Zylinder ausgesucht, deren Wandstärke höchstens 2·5 mm betrug. An einem Ende war der Glaszylinder verjüngt (Fig. 1 *g*) und mit einem Ausflusshahne *h* versehen. Der Glaszylinder stand auf der Schraube des Kompressionszylinders (Fig. 1 *i*) und war bei Temperaturen bis 60° mit Klebwachs wasserdicht an die Schraube gekittet. Bei 100° musste, da Klebwachs schon etwas über 60° sehr weich wird, Ton angewandt werden. Ausserdem war es bei 100° nötig, das aus der Schraube hervorragende Verschlussstück (Fig. 1 *k*) zum Schutze des Marineleims, womit das Cailletetsche Rohr in das Verschlussstück eingekittet war, mit Kork gegen zu hohe Temperatur zu schützen. Bis 60° wurde die Temperatur des Bads durch Hinzugiessen von warmem, bzw. heissem Wasser konstant erhalten, wobei als Rührer ein Metallstab mit angelöteten Ringen diente. Zur Erzeugung von 100° wurden überhitzte Wasserdämpfe durch ein langes Glasrohr, das bis fast auf den Boden des Bads reichte, in den mit heissem Wasser gefüllten Glaszylinder eingeleitet, wobei die emporschiessenden Dampfblasen den Rührer vollkommen ersetzten.

Ausführung der Versuche.

Nachdem das Rohr mit Kohlensäure gefüllt, und der Apparat zusammengesetzt war, wurden die Volumina des trockenen Gases bei 20, 35, 60 und 100° und bei Drucken, die von 10 zu 10 kg/qcm gesteiger wurden, bestimmt. Die Ablesungen des Quecksilberstands im Kompressionsrohre konnten im besten Falle, wenn das Rohr lang, und sein Lumen nicht zu klein war, bei Temperaturen bis zu 35° von 15 kg

Druck an erfolgen, da erst bei diesem Drucke das Quecksilber aus dem Kompressionszylinder in das dickwandige Cailletetsche Rohr trat. Gewöhnlich war dieses erst bei 20 bis 30 kg Druck der Fall.

Da das Gesamtvolumen des Kompressionsrohrs bei den betreffenden Versuchstemperaturen bekannt war, so konnten aus den abgelesenen Gasvolumina für jeden Druck und die Versuchstemperatur die Reduktionsfaktoren der Kohlensäure berechnet werden, mit deren Hilfe man später das Volumen des absorbierten Gases auf 1 kg/qcm Druck für die betreffende Versuchstemperatur reduzieren konnte.

Waren auf diese Weise die Messungen bei vier Temperaturen erfolgt, so wurde der Apparat auseinandergenommen, das Kompressionsrohr in den Tiegel mit Quecksilber gestellt, das Näpfchen entfernt und das zu untersuchende Lösungsmittel aus einer gebogenen Pipette, die in 0·01 ccm geteilt war, unter Quecksilber in das Rohr eingeführt, worauf der Apparat in der bekannten Weise wieder zusammengesetzt wurde. Bei denselben Temperaturen und den frühern Drucken wurde die Abnahme des Gasvolumens gemessen, auf 1 kg/qcm Druck reduziert und daraus die Löslichkeit des Gases in dem untersuchten Lösungsmittel berechnet.

Bei den vorliegenden Messungen wurde die Absorption des Gases durch die Flüssigkeit zuerst mit steigendem Drucke von 20 bis 170 kg gemessen, darauf in umgekehrter Reihenfolge zur Kontrolle mit fallendem Drucke von 160 bis 20 kg. Um übereinstimmende Werte beider Reihen zu erhalten, ist die Erreichung eines Gleichgewichtszustands bei der Absorption des Gases durch eine Flüssigkeit die Hauptbedingung. Um diesen Gleichgewichtszustand zu erreichen, wurde der Druck in schneller Folge erst um einige Kilogramm über den Versuchsdruck erhoben, darauf ebenso schnell unter denselben erniedrigt, wodurch die Flüssigkeit gewissermassen geschüttelt wurde. Bei einer Versuchsreihe mit steigendem Drucke von 20 bis 170 kg gab es kein Kriterium, das den erreichten Gleichgewichtszustand angegeben hätte; bei der Kontrollreihe aber mit von 160 auf 20 kg fallendem Drucke traten mit jedem Sinken des Drucks um 10 kg Gasblasen aus der Flüssigkeit aus, und das oben beschriebene Schütteln des Lösungsmittels wurde so lange fortgesetzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte, die überschüssige Gasmenge also aus der Flüssigkeit ausgetreten war. In Tabelle 1 ist eine Versuchsreihe angeführt, die ein Bild einer gewöhnlich beobachteten Übereinstimmung liefert, während Tabelle 2 das Beispiel einer schlechten Übereinstimmung gibt. Die angeführten Zahlen geben die Höhe des Flüssigkeits-, bzw. des Quecksilbermeniskus in Zentimetern an.

Tabelle 1.

Kohlensäure und Brombenzol.

Druck	Trockenes Gas Quecksilberniveau		Differenz	Gas mit Flüssigkeit Flüssigkeitsniveau		Differenz
			20°			
20	14·10	14·12	0·02	17·45	17·45	0·00
30	30·80	30·82	0·02	34·40	34·40	0·00
40	39·55	39·55	0·00	43·45	43·45	0·00
50	45·05	45·05	0·00	49·10	49·10	0·00
			35°			
20	11·00	11·10	0·10	14·00	14·00	0·00
30	28·35	28·35	0·00	31·10	31·10	0·00
40	37·30	37·30	0·00	40·16	40·23	0·07
50	42·75	42·79	0·04	45·78	45·80	0·02
60	46·60	46·62	0·02	49·69	49·70	0·01
70	49·65	49·65	0·00	52·90	52·90	0·00

Tabelle 2.

Kohlensäure und Nitrobenzol.

Druck	Trockenes Gas Quecksilberniveau		Differenz	Gas mit Flüssigkeit Flüssigkeitsniveau		Differenz
			20°			
20	28·31	28·26	0·05	33·70	33·78	0·08
30	44·11	44·11	0·00	49·72	49·95	0·23
40	58·35	58·37	0·02	63·65	63·70	0·05
50	63·51	63·53	0·02	68·45	69·10	0·65
			35°			
20	25·39	25·39	0·00	29·62	29·80	0·18
30	41·83	41·83	0·00	46·10	46·20	0·10
40	46·20	46·20	0·00	50·57	50·68	0·11
50	51·31	51·34	0·03	55·60	55·57	0·03
60	55·01	55·05	0·04	59·77	60·20	0·43
70	57·90	57·90	0·00	62·20	62·50	0·30

Bei höhern Drucken, namentlich bei solchen, wo das Kompressibilitätsmaximum der Kohlensäure überschritten ist, und einer grossen Zunahme des Drucks nur eine sehr geringe Volumabnahme des Gases entspricht, ist ein Gleichgewichtszustand sehr schwer, ja kaum zu erreichen. Deshalb wurde der Versuch gemacht, in das Kompressionsrohr ein kleines Eisenrührerchen einzuführen und mit Hilfe eines Elektromagnets die Flüssigkeit zu rühren. Infolge der Schwierigkeiten, die sich dieser Art der Mischung bei hohen Drucken entgegenstellten, musste jedoch auf den Gebrauch eines Rührers verzichtet werden.

Die Fehler der Messungen.

Um sich eine Vorstellung über die Fehler der Bestimmungen machen zu können, wurden die maximalen Fehler für die einzelnen Operationen bei der Messung der Gaslöslichkeit berechnet. Es kommen sechs Fehlerquellen in Betracht:

1. Ablesungsfehler bei der Messung der trockenen Kohlensäure.

2. Ablesungsfehler bei der Bestimmung der Höhe des Flüssigkeitsmeniskus.

3. Fehler der Reduktionsfaktoren.

Mit Reduktionsfaktor wird der Faktor bezeichnet, mit dessen Hilfe die bei einem bestimmten Drucke gemessene Gasmenge auf 1 kg/qcm-Druck reduziert wird. Er ist

$$= \frac{\text{komprimiertes Gasvolumen . Druck}}{\text{Gesamtgasvolumen bei Normaldruck}}$$

bei konstanter Versuchstemperatur.

4. Ablesungsfehler bei der Messung des Flüssigkeitsvolumens.

5. Fehler, die durch mangelhafte Vermischung der absorbierenden Flüssigkeit mit der Kohlensäure bedingt sind.

6. Temperaturfehler.

Für die oben angeführten Fehlerquellen 1., 2. und 4. kann als maximaler Fehler 0,1 mm angenommen werden. Der ohnehin kleine Fehler wird, da er bei den einzelnen Operationen mit verschiedenen Vorzeichen auftritt, für die Messungen kaum von Belang sein. Für 3. berechnet sich ein Fehler von etwa 0·5 %. Über die Fehler, welche von unvollständiger Mischung herrühren, konnte man sich ein Urteil in der Weise verschaffen, dass man die Löslichkeit erst bei steigendem und dann bei fallendem Drucke bestimmte. Die Differenzen der auf diese Art bestimmten Löslichkeiten geben uns dann eine Vorstellung über den Einfluss, welcher von unvollständiger Mischung herrühren konnte; denn bei steigendem Drucke könnte die Lösung noch nicht gesättigt sein, während bei fallendem Drucke leicht Übersättigungen auftreten. Dieser Fehler ist, da er vom Grade der Löslichkeit der Kohlensäure in dem betreffenden Lösungsmittel abhängt, für die einzelnen Flüssigkeiten in der Regel verschieden, wie man aus folgender Zusammenstellung der Mittelwerte für alle vier Versuchstemperaturen ersieht:

Essigester	0·81 %	Benzol	1·60 %
Toluol	0·75 „	Propylalkohol	1·35 „
Brombenzol	0·89 „	Äther	2·04 „
Chlorbenzol	0·79 „	Äthylalkohol	2·84 „
Nitrobenzol	2·36 „	Wasser	4·00 „

Der unter 6. angeführte Temperaturfeher beträgt bei einem Ablesungsfehler von 0·2° im Durchschnitt für alle vier Versuchstemperaturen 0·15 %.

Untersuchungen über die Konzentration des Ätherdampfs in der Kohlensäure.

Das oben beschriebene Versuchsverfahren hatte den Zweck, Einblick in die Löslichkeitsverhältnisse der Kohlensäure in einer Flüssigkeit bei Drucken bis 170 kg/qcm zu gewinnen. Zu dem Ende wurde ein grosses Flüssigkeitsquantum in das Kompressionsrohr eingeführt und die Löslichkeit von 10 zu 10 kg/qcm gemessen. Diesen Messungen wurde ein Ende durch das Verschwinden des Flüssigkeitsmeniskus gesetzt, und zwar verschwand der Meniskus des Lösungsmittels bei 35° bei etwa 80 kg/qcm, bei 60° bei etwa 100 kg/qcm und bei 100° bei 100—130 kg/qcm. Mit andern Worten: Bei diesen Drucken und den entsprechenden Temperaturen verschwindet der Unterschied zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase, wir gelangen in das kritische Gebiet.

Über die Verhältnisse im Gasraume über der Flüssigkeit, über die Konzentration des Dampfs des Lösungsmittels in der Kohlensäure war uns bis jetzt nichts bekannt. Um ein Bild über die obwaltenden Verhältnisse zu erlangen, um etwas über die Zusammensetzung des Dampfs in Abhängigkeit vom Drucke aussagen zu können, sind einige Versuche mit Kohlensäure und Äther angestellt worden.

Im Prinzip ist der Gang des Versuchs sehr einfach. Zu einer bestimmten Gasmenge in dem Kompressionsrohre wird eine bestimmte, kleine Äthermenge gegeben und der Druck abgelesen, bei dem der erste Flüssigkeitstropfen entsteht, resp. verschwindet.

In der Ausführung gestaltet sich die Sache etwas schwieriger aus zwei Gründen. Bei den ätherarmen Gasgemischen ist die Menge des einzuführenden Lösungsmittels sehr gering (2—4 mg), und ein kleiner Fehler beim Abwägen oder ein Verlust durch Verdampfung während des Einführens in das Kompressionsrohr würde eine nicht unbeträchtliche Konzentrationsänderung bewirken.

Die Benutzung eines elektromagnetischen Rührers bei diesen Versuchen musste auch hier unterbleiben. Die erhaltenen Resultate erheben darum keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit.

Ausführung der Versuche.

Für die ätherarmen Gasgemische wurde das schon früher beschriebene Kompressionsrohr verwandt. Der Inhalt des Rohrs war bekannt,

und das Volumen des Gases in Gramme umgerechnet. Darauf wurde in einem Hoffmannschen Fläschchen, wie sie bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer Verwendung finden, eine geringe Menge Äther abgewogen und in das Kompressionsrohr eingeführt. Der untere Teil des Kompressionsrohrs D (Fig. 1) befand sich wieder in einem mit Quecksilber gefüllten Tiegel. Durch Anwärmen des Quecksilbers verdampft der Äther in dem Hoffmannschen Fläschchen, stösst den eingeschliffenen Glasstöpsel heraus und tritt in den Gasraum des Kompressionsrohrs ein. Darauf wird der Apparat in der beschriebenen Weise zusammengesetzt, und die Messungen werden bei konstanter Temperatur ausgeführt.

Die bei der Kompression auftretende erste Tropfenbildung zu beobachten, ist nicht möglich. Wohl aber lässt sich der Druck beim Verschwinden der letzten Spur der Flüssigkeit ziemlich genau feststellen. Für jede Temperatur wurden die Messungen einige Male wiederholt und lieferten eine befriedigende Übereinstimmung der abgelesenen Druckwerte. Das Schwanken derselben beträgt im Durchschnitt etwa 3%. Bei den ätherreichen Gasgemischen wurde das Lösungsmittel wie früher aus einer Pipette zu dem Gase gegeben und das Volumen in Gramme umgerechnet. Da die bei der Messung der Gaslöslichkeit benutzten Kompressionsrohre infolge der an das dickwandige Rohr angeschmolzenen Erweiterung (Fig. 1d), die eine Volumvermehrung des Rohrs um etwa 60 ccm zur Folge hatte, die Ablesungen von ca. 30 kg/qcm Druck beginnen konnten, weil erst bei diesen Drucken das Quecksilber in dem graduierten Teil des Kompressionsrohrs erschien, wurden bei den vorliegenden Messungen Rohre verwandt, deren angeschmolzene Erweiterung eine Volumvermehrung des Kompressionsrohrs um bloss ca. 15 ccm bewirkte, so dass Druckablesungen schon bei 6 kg/qcm erfolgen konnten. Für jede Temperatur wurden zwei Druckablesungen gemacht: der Druck bei dem Verschwinden des letzten Flüssigkeitstropfens und der Druck, bei dem die völlige Absorption des Gases durch das Lösungsmittel oder aber die kritischen Erscheinungen eintraten. Die erstern Drucke liefern bei bekannter Konzentration und Temperatur die Zusammensetzung des Dampfs, die Gaskurve. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit, die Flüssigkeitskurve, wurde konstruiert aus den Werten der früher gemessenen Löslichkeiten, indem die in Kubikzentimetern gemessene absorbierte Gasmenge in Gramme umgerechnet, die Konzentration des Gemisches bestimmt und die Werte in ein Druck-Konzentrationsdiagramm eingetragen wurden.

Die Resultate der Versuche über die Löslichkeit der Kohlensäure in verschiedenen Flüssigkeiten.

Die Löslichkeit der Kohlensäure wurde in zehn Lösungsmitteln untersucht:

1. Wasser
2. Äthylalkohol
3. Propylalkohol
4. Äthyläther
5. Benzol
6. Chlorbenzol
7. Brombenzol
8. Nitrobenzol
9. Toluol
10. Äthylacetat.

Die Lösungsmittel wurden nach Trocknung mit Chlorcalcium, resp. Natrium destilliert. Die bei den in der Literatur angeführten Siedepunkten übergehenden Fraktionen wurden für die Versuche benutzt. In der nachfolgenden tabellarischen Zusammenstellung der Resultate befindet sich unter der Rubrik Vg die von dem Lösungsmittel bei der Versuchstemperatur absorbierte, auf 1 kg/qcm Druck reduzierte Gasmenge in Kubikzentimetern. Die für die Berechnung angewandte Formel ist folgende:

$$Vg = \frac{a \cdot p}{c},$$

worin a die gemessene absorbierte Gasmenge bei dem Versuchsdruck und der Versuchstemperatur, p der Druck und c der Reduktionsfaktor ist. Die Rubrik $\frac{Vg}{Vl}$ gibt die von einem Kubikzentimeter der Lösung absorbierte Gasmenge an. Die Rubrik $\frac{Vg}{p}$ enthält die durch den entsprechenden Druck dividierten Gasmengen. Dieser Wert müsste nach dem Gesetze von Henry einen konstanten Betrag aufweisen. Die unter $\frac{Vg}{Vl \cdot p}$ angegebenen Werte prüfen das Henrysche Gesetz mit Berücksichtigung der durch die Absorption der Kohlensäure hervorgerufenen Volumzunahme der Lösung. Der Druck p ist in kg/qcm angegeben.

Bei jeder Messung des absorbierten Gasvolumens wurde auch das Volumen der Lösung bestimmt. Der wachsende Gehalt des Lösungsmittels an Kohlensäure mit steigendem Druck bewirkt eine starke Volumvermehrung der Lösung. Der Einfluss der Temperatur auf die Ausdehnung der Flüssigkeit wird vollkommen verdeckt, so dass bei höhern Temperaturen das Volumen der Lösung infolge Abnahme der Gaslöslichkeit verringert wird. Folgende Tabelle veranschaulicht dieses.

Tabelle 3.

Druck	$V_{l\,20^\circ}$	$V_{l\,35^\circ}$	$V_{l\,60^\circ}$	$V_{l\,100^\circ}$
30	0·0903	0·0913	—	—
40	0·101	0·0931	0·0883	—
50	0·1220	0·1020	0·0927	0·0896
60	(0·1538)	0·1135	0·1002	0·0913
70	—	0·1299	0·1077	0·0944
80	—	—	0·1139	0·0968
90	—	—	0·1142	0·1013
100	—	—	0·1220	0·1023
110	—	—	—	0·1047
120	—	—	—	0·1084
130	—	—	—	0·1122
140	—	—	—	0·1108

Die in den Tabellen angegebenen Löslichkeiten werden durch zwei Gruppen von Kurven veranschaulicht. Beide Gruppen haben die Prüfung des Henryschen Gesetzes zum Zweck. Die $\frac{Vg}{Vl\,.\,p}$-Isotherme ist mit Bezugnahme auf das Volumen der Lösung konstruiert. Die absorbierte Gasmenge auf das Volumen des Lösungsmittel zu beziehen, war nicht möglich, weil beim Einführen des zu untersuchenden Lösungsmittels in das Kompressionsrohr vollkommen unkontrollierbare Verluste entstehen, und das Volumen des Lösungsmittels in dem Kompressionsrohre vor Beginn der Druckversuche nicht abgelesen werden konnte. Infolgedessen wird ausser dem Ausdrucke $\frac{Vg}{Vl\,.\,p}$ nur die Konstanz des Werts $\frac{Vg}{p}$ geprüft. Zum Zweck eines anschaulichen Vergleichs der beiden Reihen von Isothermen sind die Werte der $\frac{Vg}{p}$ - Isothermen bei der graphischen Darstellung mit 10 multipliziert worden.

Tabelle 4.

Kohlensäure und Alkohol. Alkoholmenge: 0·093 ccm.

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl\,.\,p}$	$\frac{Vg}{p}$
		$t = 20^\circ$. Gasvolumen: 57·31 ccm		
30	9·462	104·8	3·491	0·3154
40	15·15	149·7	3·742	0·3788
50	23·04	188·8	3·775	0·4608
60 70	(57·31)	—	(3·706)	—

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl \cdot p}$	$\frac{Vg}{p}$
		$t = 35°$. Gasvolumen: 60·05 ccm.		
30	7·114	77·87	2·596	0·2371
40	10·52	113·1	2·826	0·2631
50	14·73	144·5	2·890	0·2946
60	19·63	173·0	2·884	0·3274
70	27·39	210·8	3·012	0·3912
		$t = 60°$. Gasvolumen: 64·44 ccm.		
40	6·429	72·82	1·820	0·1607
50	9·023	97·09	1·942	0·1805
60	12·27	122·5	2·043	0·2046
70	15·64	145·2	2·074	0·2234
80	19·11	167·9	2·098	0·2389
90	20·64	180·7	2·008	0·2294
100	23·88	195·7	1·957	0·2388

CO_2 und Äthylalkohol

Fig. 2.

CO_2 und Äthylalkohol

Fig. 3.

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl \cdot p}$	$\frac{Vg}{p}$
		$t = 100°$. Gasvolumen: 72·19 ccm.		
50	3·809	42·49	0·8497	0·07618
60	6·034	66·05	1·101	0·1006
70	8·374	88·67	1·267	0·1196
80	10·76	111·2	1·390	0·1345
90	13·06	129·0	1·434	0·1451
100	14·90	145·7	1·457	0·1490
110	16·22	155·0	1·408	0·1474
120	18·93	174·6	1·455	0·1577
130	20·48	182·6	1·405	0·1575
(140	20·61	186·0	1·329)	0·1472

Tabelle 5.

Kohlensäure und Propylalkohol. Propylalkohol: 0·103 ccm.

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl \cdot p}$	$\frac{Vg}{p}$
		$t = 20°$. Gasvolumen: 60·59 ccm.		
20	4·867	56·16	2·808	0·2433
30	8·472	86·62	2·887	0·2824
40	13·46	122·1	3·061	0·3364
50	21·62	174·6	3·402	0·4323
		$t = 35°$. Gasvolumen: 62·96 ccm.		
20	3·493	40·00	2·030	0·1747
30	6·307	64·08	2·136	0·2102
40	9·296	98·16	2·454	0·2324
50	13·99	122·8	2·456	0·2797
60	18·90	159·9	2·665	0·3151
70	35·03	228·2	3·260	—
80	49·23	269·6	3·370	0·6298
		$t = 60°$. Gasvolumen: 68·08 ccm.		
20	2·602	24·73	1·236	0·1301
30	4·722	47·68	1·589	0·1573
40	6·723	64·65	1·617	0·1681
50	9·810	88·54	1·771	0·1962
60	13·05	111·5	1·859	0·2174
70	17·15	144·4	2·062	0·2450
80	19·61	159·2	1·990	0·2451
90	24·75	184·3	2·048	0·2751
100	30·19	213·9	2·139	0·3019
		$t = 100°$. Gasvolumen: 76·27 ccm.		
40	2·592	26·50	0·6626	0·06480
50	5·669	54·19	1·084	0·1134
60	8·025	74·51	1·242	0·1338
70	10·44	92·17	1·316	0·1491
80	13·13	107·7	1·345	0·1666

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl \cdot p}$	$\frac{Vg}{p}$
90	15·72	132·3	1·470	0·1747
100	17·10	144·7	1·447	0·1710
110	20·95	163·5	1·486	0·1905
120	23·55	175·4	1·461	0·1963

CO_2 und Propylalkohol

Fig. 4.

CO_2 und Propylalkohol

Fig. 5.

Tabelle 6.

Kohlensäure und Äthyläther. Äthyläther: 0·131 ccm

		$t = 35°$. Gasvolumen: 62·06 ccm.		
45	42·62	205·6	4·615	0·9470
50	46·81	217·3	4·345	0·9362
60	57·83	241·6	4·121	0·9638
		$t = 60°$. Gasvolumen: 67·11 ccm.		
50	28·49	171·6	3·432	0·5697
60	35·24	195·4	3·256	0·5873
70	42·01	210·0	3·000	0·6002
80	46·64	221·4	2·763	0·5830
90	50·72	235·0	2·611	0·5635
100	56·63	248·7	2·487	0·5663

p	V_g	$\frac{V_g}{V_l}$	$\frac{V_g}{V_l \cdot p}$	$\frac{V_g}{p}$
		$t = 100°$. Gasvolumen: 71·03 ccm.		
60	12·57	101·0	1·684	0·2095
70	20·00	134·6	1·922	0·2858
80	26·34	142·8	1·785	0·3292
90	32·16	166·4	1·849	0·3574
100	35·70	175·4	1·754	0·3570

Fig. 6.

Fig. 7.

Tabelle 7.

Kohlensäure und Benzol. Benzol: 0·080 ccm.

p	V_g	$\frac{V_g}{V_l}$	$\frac{V_g}{V_l \cdot p}$	$\frac{V_g}{p}$
		$t = 20°$. Gasvolumen: 55·14 ccm.		
15	2·728	46·89	3·126	0·1819
20	4·845	71·16	3·558	0·2422
30	9·618	125·3	4·177	0·3206
40	18·70	192·4	4·811	0·4676
50	30·10	264·3	5·285	0·6019
		$t = 35°$. Gasvolumen: 58·17 ccm.		
15	2·225	39·94	2·663	0·1483
20	3·373	48·65	2·443	0·1686
30	6·879	94·39	3·146	0·2293
40	11·56	138·3	3·457	0·2889
50	17·09	186·6	3·731	0·3418
60	25·73	243·1	4·052	0·4289
70	35·80	269·0	3·843	0·5114
		$t = 60°$. Gasvolumen: 61·86 ccm.		
20	2·140	34·57	1·728	0·04215
30	3·880	55·97	1·866	0·1293

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl \cdot p}$	$\frac{Vg}{p}$
40	6·699	88·71	2·218	0·1675
50	10·28	128·5	2·575	0·2056
60	13·57	156·6	2·610	0·2262
70	17·71	184·6	2·637	0·2530
80	22·50	215·0	2·688	0·2812
90	28·09	246·6	2·740	0·3121
100	33·76	284·4	2·844	0·3376
	$t = 100°$. Gasvolumen: 73·75 ccm.			
40	2·822	46·52	1·163	0·03175
50	3·981	58·46	1·169	0·08146
60	6·440	91·27	1·521	0·1075
70	8·398	119·0	1·700	0·1200
80	11·96	155·8	1·947	0·1495
90	14·57	182·5	2·028	0·1619
100	17·79	212·9	2·129	0·1779
110	20·60	237·7	2·161	0·1872
120	23·98	258·2	2·152	0·1998

CO_2 und Benzol

Fig. 8.

CO_2 und Benzol

Fig. 9.

Tabelle 8.

Kohlensäure und Chlorbenzol. Chlorbenzol: 0·106 ccm.

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl \cdot p}$	$\frac{Vg}{p}$
		$t = 20°$. Gasvolumen: 61·03 ccm.		
20	5·813	62·61	3·130	0·2906
30	10·25	95·22	3·174	0·3419
40	17·17	137·3	3·432	0·4291
50	26·59	187·5	3·751	0·5317
		$t = 35°$. Gasvolumen: 64·16 ccm.		
20	4·650	46·66	2·333	0·2325
30	7·705	72·73	2·412	0·2568
40	11·81	101·5	2·537	0·2952
50	16·83	137·3	2·746	0·3366
60	22·82	168·3	2·805	0·3803
70	32·83	205·5	2·935	0·4690
		$t = 60°$. Gasvolumen: 69·38 ccm.		
20	3·685	35·86	1·793	0·1843
30	5·510	53·94	1·798	0·1837
40	7·982	73·69	1·842	0·1996
50	11·16	99·06	1·981	0·2232
60	13·74	118·1	1·986	0·2290
70	16·65	134·5	1·922	0·2379
80	19·50	149·3	1·824	0·2438
90	22·23	165·5	1·839	0·2470
110	31·64	204·4	1·858	0·2876

CO_2 und Chlorbenzol

Fig. 10.

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl \cdot p}$	$\frac{Vg}{p}$
		$t = 100°$. Gasvolumen: 77·73 ccm.		
30	3·562	33·65	1·222	0·1187
40	5·008	48·16	1·204	0·1252
50	7·106	63·78	1·275	0·1421
60	8·701	77·24	1·287	0·1450
70	10·37	91·02	1·300	0·1481
80	12·05	103·0	1·287	0·1506
90	13·88	121·2	1·347	0·1543

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl.p}$	$\frac{Vg}{p}$
100	14·89	121·5	1·215	0·1490
110	16·35	130·7	1·188	0·1486
120	17·77	140·7	1·173	0·1481
130	18·54	146·8	1·130	0·1426

Fig. 11.

Tabelle 9.

Kohlensäure und Brombenzol. Brombenzol: 0·113 ccm.

		$t = 20°$. Gasvolumen: 60·84 ccm.		
20	4·531	50·83	2·542	0·2265
30	7·793	82·29	2·743	0·2597
40	12·22	121·1	3·027	0·3055
50	17·37	160·0	3·200	0·3546
		$t = 35°$. Gasvolumen: 63·96 ccm.		
20	3·947	43·38	2·169	0·1974
30	5·782	62·69	2·090	0·1927
40	8·508	90·43	2·261	0·2127
50	11·96	116·4	2·327	0·2392
60	16·00	146·0	2·434	0·2667
70	22·56	184·1	2·629	0·3223
80	41·26	233·9	2·922	0·5157
		$t = 60°$. Gasvolumen: 69·16 ccm.		
20	2·650	30·58	1·529	0·1325
30	3·714	46·15	1·538	0·1238
40	5·971	62·64	1·566	0·1493
50	7·406	77·19	1·544	0·1481
60	9·718	98·73	1·646	0·1620
70	11·27	108·4	1·549	0·1610
80	13·99	131·4	1·643	0·1749
90	16·70	144·3	1·603	0·1856
100	20·06	169·7	1·697	0·2006
110	23·13	190·6	1·733	0·2103

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl \cdot p}$	$\frac{Vg}{p}$
		$t = 100°$. Gasvolumen: 77·48 ccm.		
30	2·970	30·56	1·019	0·09901
40	4·032	41·49	1·037	0·1008
50	5·833	59·64	1·193	0·1166
60	7·239	72·64	1·211	0·1206
70	8·330	82·56	1·180	0·1190
80	9·714	92·86	1·161	0·1214
90	11·14	107·1	1·190	0·1237
100	12·79	118·0	1·180	0·1279
110	13·80	125·3	1·129	0·1255
120	15·50	140·7	1·172	0·1291

Fig. 12.

Fig. 13.

Tabelle 10.

Kohlensäure und Nitrobenzol. Nitrobenzol: 0·164 ccm.

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl \cdot p}$	$\frac{Vg}{p}$
		$t = 20°$. Gasvolumen: 57·65 ccm.		
15	5·459	41·60	2·774	0·3640
20	7·354	57·12	2·856	0·3677
30	12·14	92·50	3·084	0·4046
40	15·93	115·9	2·865	0·3982
50	21·71	155·9	3·118	0·4343

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl \cdot p}$	$\frac{Vg}{p}$
	$t = 35^\circ$.	Gasvolumen: 59·86 ccm.		
20	5·644	44·48	2·224	0·2822
30	8·658	68·23	2·274	0·2886
40	11·98	94·39	2·360	0·2994
50	15·59	113·4	2·268	0·3117
60	19·94	145·1	2·418	0·3323
70	25·57	179·6	2·565	0·3652
80	34·95	227·0	2·813	0·4369
	$t = 60^\circ$.	Gasvolumen: 64·73 ccm.		
20	3·787	31·38	1·569	0·1894
30	4·519	38·23	1·274	0·1506
40	6·308	52·26	1·306	0·1577
50	7·750	64·21	1·284	0·1550
60	8·887	72·15	1·203	0·1481
70	10·15	82·40	1·177	0·1450
80	10·80	85·03	1·063	0·1348
	$t = 100^\circ$.	Gasvolumen: 72·52 ccm.		
20	2·749	24·67	1·233	0·1374
30	4·162	41·00	1·366	0·1387
40	5·393	50·36	1·259	0·1348
50	6·832	63·80	1·276	0·1366
60	7·763	70·85	1·181	0·1294
70	9·048	75·75	1·082	0·1292
80	10·65	86·86	1·086	0·1331

CO_2 und Nitrobenzol

Fig. 14.

CO_2 und Nitrobenzol

Fig. 15.

Tabelle 11.

Kohlensäure und Toluol. Toluol: 0·114 ccm.

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl\,.\,p}$	$\frac{Vg}{p}$
		$t = 20°$. Gasvolumen: 59·97 ccm.		
20	7·420	57·91	2·895	0·3710
30	13·31	103·3	3·445	0·4436
40	23·25	155·9	3·896	0·5813
50	45·10	235·8	4·716	0·9026
		$t = 35°$. Gasvolumen: 63·05 ccm.		
20	6·018	49·60	2·480	0·3009
30	10·13	82·63	2·754	0·3376
40	16·03	118·8	2·969	0·4007
50	23·34	155·8	3·116	0·4668
60	31·39	192·1	3·201	0·5232
70	44·17	225·8	3·226	0·6310
		$t = 60°$. Gasvolumen: 68·17 ccm.		
30	6·735	54·67	1·822	0·2245
40	9 885	78·67	1·967	0·2471
50	13·98	104·6	2·092	0·2797
60	18·00	128·1	2·135	0·3000
70	22·66	150·1	2·144	0·3238
80	26·60	171·9	2·149	0·3325
90	31·66	191·5	2·128	0·3518
100	38·86	210·0	2·100	0·3886
		$t = 100°$. Gasvolumen: 76·37 ccm.		
30	3·356	28·68	0·9561	0·1118
40	5·945	49·25	1·231	0·1486
50	8·703	67·93	1·358	0·1741
60	11·18	85·98	1·433	0·1863
70	13·72	101·7	1·452	0·1960
80	16·30	117·6	1·469	0·2038

Fig. 16.

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl.p}$	$\frac{Vg}{p}$
90	18·88	132·6	1·474	0·2098
100	21·85	149·0	1·490	0·2185
110	24·86	161·9	1·472	0·2260
120	26·80	171·8	1·431	0·2233
130	28·21	178·7	1·375	0·2170

CO_2 und Toluol

Fig. 17.

Tabelle 12.

Kohlensäure und essigsaurer Äthylester. Ester: 0·155 ccm.

		$t = 20°$. Gasvolumen: 60·30 ccm.		
25	29·43	158·6	6·345	1·177
30	37·91	188·2	6·273	1·264
40	51·26	227·9	5·699	1·281
		$t = 35°$. Gasvolumen: 63·40 ccm.		
30	26·54	145·2	4·841	0·8847
40	38·69	188·4	4·709	0·9672
50	48·35	213·9	4·277	0·9670
60	51·88	219·8	3·664	0·8646
		$t = 60°$. Gasvolumen: 68·55 ccm.		
30	18·12	108·0	3·601	0·6038
40	25·67	140·5	3·512	0·6418
50	33·21	165·2	3·304	0·6641
60	40·12	186·7	3·111	0·6687
70	45·47	201·1	2·873	0·6496
80	49·16	223·4	2·792	0·6145

p	Vg	$\frac{Vg}{Vl}$	$\frac{Vg}{Vl.p}$	$\frac{Vg}{p}$
		$t = 100°$. Gasvolumen: 76·80 ccm.		
40	12·76	80·70	2·017	0·3190
50	18·80	110·1	2·201	0·3760
60	24·12	132·0	2·200	0·4019
70	28·99	152·0	2·172	0·4142
80	32·96	162·3	2·029	0·4120
90	36·92	172·1	1·912	0·4102
100	42·75	191·5	1·915	0·4275

CO_2 und Äthylacetat

Fig. 18.

CO_2 und Äthylacetat

Fig. 19.

Tabelle 13.

Kohlensäure und Wasser[1].

Wasser: (a) 0·210 ccm. (b) 0·102 ccm.

p	Vg a	Vg b	$\frac{Vg}{Vl}$ a	$\frac{Vg}{Vl}$ b	$\frac{Vg}{Vl.p}$ a	$\frac{Vg}{Vl.p}$ b
		t = 20°. Gasvolumen b: 59·70 ccm.				
25	—	1·539	—	17·77	—	0·7110
30	—	1·712	—	19·77	—	0·6589
40	—	1·830	—	21·52	—	0·5381
50	—	2·456	—	28·09	—	0·5618
55	—	2·718	—	29·75	—	0·5409
	t = 35°. Gasvolumen a: 61·59 ccm; Gasvolumen b: 62·76 cm.					
30	2·559	1·192	11·77	13·57	0·3924	0·4524
40	3·221	1·891	14·82	20·00	0·3704	0·5001
50	4·121	2·330	18·96	24·64	0·3792	0·4924
60	4·977	2·074	22·90	22·50	0·3816	0·3750
70	5·908	2·655	27·18	27·62	0·3883	0·3915
80	—	3·106	—	32·85	—	0·4106
	t = 60°. Gasvolumen a: 66·60 ccm; Gasvolumen b: 67·87 ccm.					
40	2·373	0·9186	10·88	9·798	0·2733	0·2449
50	2·667	1·286	12·24	13·72	0·2447	0·2744
60	3·152	1·451	14·46	15·28	0·2410	0·2547
70	3·662	1·679	16·80	17·46	0·2400	0·2494
80	4·375	2·179	19·74	22·67	0·2468	0·2837
90	4·958	2·068	22·74	21·16	0·2527	0·2351
100	5·713	2·678	26·21	27·85	0·2620	0·2785
110	6·305	2·699	28·92	28·79	0·2630	0·2617
120	6·583	3·299	30·20	33·90	0·2517	0·2824
	t = 100°. Gasvolumen a: 74·41 ccm; Gasvolumen b: 75·99 ccm.					
60	1·976	—	8·965	—	0·1494	—
70	2·246	0·6370	10·11	6·395	0·1444	0·0948
80	2·494	0·9336	11·05	9·591	0·1381	0·1199
90	2·852	1·082	12·63	10·85	0·1403	0·1206
100	3·096	1·237	13·63	12·40	0·1366	0·1240
110	3·374	1·627	14·88	16·31	0·1353	0·1483
120	3·719	1·574	16·40	15·78	0·1367	0·1316
130	4·065	1·684	17·93	16·89	0·1379	0·1299
140	4·433	1·703	19·56	17·71	0·1397	0·1265
150	4·664	1·689	20·58	17·49	0·1372	0·1166
160	5·003	—	22·07	—	0·1379	—
170	5·164	—	22·78	—	0·1340	—

[1]) Die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser wurde zweimal mit verschiedenen Gas- und Wasserfüllungen bestimmt. a und b bezeichnen die erste, bzw. die zweite

CO_2 und Wasser

Fig. 20.

Bei der Betrachtung der Isothermen nimmt man wahr, dass namentlich bei tiefern Temperaturen das Gesetz von Henry nicht erfüllt wird, indem die Löslichkeit nicht proportional dem Druck zunimmt, sondern entweder schneller wächst, als der Druck steigt, oder aber umgekehrt, wie es bei Äthyläther, Äthylacetat und Wasser der Fall ist. Namentlich die $\frac{Vg}{p}$-Isothermen steigen mit wachsendem Drucke sehr stark an, was besonders deutlich bei Propylalkohol (Fig. 5) und Brombenzol (Fig. 13) für 35° und 80 kg/qcm Druck zu bemerken ist. Bei höhern Temperaturen, bei 60 und 100°, verlaufen die $\frac{Vg}{p}$-Isothermen schon viel flacher; in einigen Fällen werden sie sogar, wie z. B. bei Chlor- und Brombenzol für 100°, und höhere Drucke annähernd horizontal, d. h. es wird bei dieser Temperatur die Annäherung an das Henrysche Gesetz befriedigend.

Die $\frac{Vg}{p}$-Isothermen für Wasser weisen im Gegensatz zu den meisten der untersuchten Lösungsmittel bei 20 und 35° ein Fallen auf, bei 60 und 100° jedoch verlaufen die Kurven horizontal, wie es dem Henryschen Gesetze entspricht. Die $\frac{Vg}{p}$-Isothermen für Äthylacetat weisen Maxima auf, die mit steigender Temperatur immer flacher ver-

Reihe der Bestimmungen. Da infolge der verhältnismässig geringen Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser das Volumen des letztern nur sehr wenig geändert wird, so konnte die Berechnung der Werte von $\frac{Vg}{p}$ unterbleiben.

laufen; bei 100° ist ein Maximum bei den höchsten Versuchsdrucken nicht mehr vorhanden.

Betrachten wir nun die $\frac{Vg}{Vl.p}$-Isothermen. Dank dem Umstande, dass die untersuchten Flüssigkeiten die Kohlensäure stark lösen, und die Löslichkeit mit wachsendem Drucke bedeutend zunimmt, weist die Lösung eine erhebliche Volumzunahme auf. Dadurch wird die absorbierte Gasmenge auf ein grösseres Flüssigkeitsquantum verteilt, und die auf diese Weise berechneten Löslichkeitswerte werden im Vergleich zu den vorher besprochenen bedeutend herabgedrückt. Ein Blick auf die Kurven überzeugt davon. So ist z. B. der starke Anstieg der Löslichkeit bei Chlor- und Brombenzol für 35° und 80 kg/qcm-Druck verschwunden: die Kurven steigen langsam an. Ganz allgemein kann man also sagen, dass, während die Löslichkeitsisothermen ohne Berücksichtigung der Volumzunahme der Lösung in den meisten Fällen einen stetigen Anstieg aufweisen, die Löslichkeitsisothermen, berechnet mit Berücksichtigung der Volumzunahme der Lösung, abgesehen von geringen Anstiegen bei kleinern Drucken, annähernd horizontal verlaufen, was besonders deutlich bei den Kurven für 60 und 100° zu sehen ist.

Die Messung der Gaslöslichkeit bei höhern als in den Tabellen bei den entsprechenden Temperaturen angegebenen Drucken auszuführen, war wegen Eintritts von kritischen Erscheinungen, die das Verschwinden des Meniskus nach sich zogen, nicht möglich. In der Regel traten die kritischen Erscheinungen für 35° bei etwa 70—80 kg/qcm, für 60° bei 90—100 kg/qcm und für 100° bei etwa 100—120 kg/qcm ein. Für Kohlensäure und Äther sind die kritischen Erscheinungen des Gemisches näher studiert und die Konzentrationen des Dampfs bestimmt worden.

Die Ergebnisse der Versuche über die Zusammensetzung des Dampfs.

Die Versuche wurden mit Kohlensäure und Äthyläther bei 35, 60 und 100° ausgeführt.

Die abgelesenen Druckwerte, bei welchen Tropfenbildung eintrat, bzw. der letzte Tropfen verschwand, liefern im Druckkonzentrationsdiagramme bei bekannter Zusammensetzung des Gemisches in Gewichtsprozenten die Gaskurve für konstante Temperatur. Die Flüssigkeitskurve wurde aus den Resultaten der Versuche über die Löslichkeit der Kohlensäure in Äther konstruiert, indem die von dem Äther absorbierte Gasmenge für Zimmertemperatur in Gramme umgerechnet und die Konzentration des Gemisches in Gewichtsprozenten bestimmt wurde.

Tabelle 14.

Flüssigkeitskurve 35°.

Druck	Konzentr. CO_2 in Gew.-%
45	46·61 %
50	50·16
60	54·25 [1])
72	59·20
28	36·61
16	25·88
8	14·62

Gaskurve 35°.

Konzentr. CO_2 in Gew.-%	Äther-menge	CO_2-Menge	Druck beim Verschwinden des letzten Tropfens	Homogenitätsdruck
97·85 %	0·0030 g	0·09688 g	62	76
95·89	0·0041	0·09532	59	76
93·78	0·0065	0·09688	32	76
91·13	0·0093	0·09532	24	76
88·71	0·0048	0·03775	9	76
82·86	0·0078	0·03775	6	76

Tabelle 15.

Flüssigkeitskurve 60°.

Druck	Konzentr. CO_2 in Gew.-%
50	32·79 %
60	37·64
70	41·85
80	44·41
90	46·49
88	69·35
88	59·20
24	25·88
16	14·62

Gaskurve 60°.

Konzentr. CO_2 in Gew.-%	Äther-menge	CO_2-Menge	Druck beim Verschwinden des letzten Tropfens	Homogenitätsdruck
91·13 %	0·0093 g	0·09523 g	48	86
88·71	0·0048	0·03775	15	86
82·86	0·0078	0·03775	9	86

[1]) Die bis zu dem Strich angegebenen Konzentrationswerte sind den Resultaten der Versuche über die Gaslöslichkeit der Kohlensäure in Äther entnommen, während die unter dem Strich stehenden Werte bei Gelegenheit der Versuche über die Zusammensetzung des Dampfgemisches Kohlensäure—Äther erhalten wurden.

Tabelle 16.

Flüssigkeitskurve 100°.

Druck	Konzentr. CO_2 in Gew.-%
60	15·07 %
70	22·02
80	27·11
90	31·22
100	33·49
97·5	36·61

Gaskurve 100°.

Konzentr. CO_2 in Gew.-%	Äthermenge	CO_2-Menge	Druck beim Verschwinden des letzten Tropfens	Homogenitätsdruck
88·71 %	0·0048 g	0·03775 g	60 (?)	97
82·86	0·0078	0·03775	50 (?)	97
69·85	0·0158	0·03565	23	97
59·20	0·0248	0·0361	—	97·5

Fig. 21.

In dem Druck-Konzentrationsdiagramm (Fig. 21) sind die Flüssigkeits- und Gaskurven mit den Buchstaben *f* und *g* bezeichnet. Je eine Flüssigkeits- und Gasisotherme bilden eine Schleife, die Grenzkurve[1]), die ein Druckmaximum aufweist. Für 35° verläuft die Gaskurve bis zu 80% Kohlensäure sehr flach längs der Konzentrationsachse. Eine kleine Vermehrung der Kohlensäurekonzentration bewirkt dann aber eine starke Drucksteigerung. Die Gaskurve erhebt sich steil längs der Druckachse der Kohlensäure, ohne sie jedoch zu erreichen, biegt dann nach der Seite der Druckachse des Äthers um und vereinigt sich mit der Flüssigkeitskurve *f* bei etwa 75% Kohlensäure und 76 kg/qcm Druck. In dem Vereinigungspunkte C werden beide Phasen identisch, oberhalb dieses Punkts ist das Gemisch homogen. Mithin ist das Druckmaximum der Schleife zugleich der kritische Punkt des Gemisches. Zum Unterschiede von einem andern ausgezeichneten Punkte der Schleife soll der Punkt C als erster kritischer Punkt bezeichnet werden[2]). Dieser zweite ausgezeichnete Punkt ist der Punkt C_1 der Gaskurve. Er gibt den maximalen Gehalt der Mischung an Kohlensäure an, bei dem noch Kondensation des Ätherdampfs bei entsprechender Drucksteigerung beobachtet werden kann. Denn wählt man eine Konzentration der Mischung zwischen dem Punkte C_1 und der Druckachse der Kohlensäure, so bleibt das Gemisch selbst bei den höchsten Drucken homogen. Für 35° liegt der zweite kritische Punkt C_1 bei einer Konzentration von etwa 96% Kohlensäure und einem Druck von 55 kg/qcm.

Für Konzentrationen zwischen den Punkten C und C_1 trägt die Kondensation des Ätherdampfs bei entsprechender Drucksteigerung den Charakter der retrograden Kondensation[3]). Betrachten wir z. B. eine Kohlensäure—Äthermischung bei 90% Kohlensäure. Bei Drucken bis etwa 14 kg/qcm ist die Mischung homogen-gasförmig. Bei 14 kg/qcm tritt die erste Tropfenbildung ein. Bei weiterer Drucksteigerung spaltet sich das Gemisch in zwei Phasen, in flüssigen Äther, der mit Kohlensäure gesättigt ist, und in mit Ätherdampf gesättigte Kohlensäure. Die Zusammensetzung der Phasen wird durch Konnoden angegeben, die parallel der Konzentrationsachse des Diagramms verlaufen und die im Gleichgewicht sich befindenden Phasen auf der Grenzkurve verbinden. Die Konzentrationen der beiden Phasen stehen im Verhältnis des Hebelgesetzes. So z. B. spaltet sich im vorliegenden Falle das Gemisch bei einem Druck von 30 kg/qcm in flüssigen Äther, dessen Gehalt an

---

[1]) Kuenen, Verdampfung und Verflüssigung, S. 61.

[2]) Kuenen, loc. cit. S. 19.

[3]) Kuenen, loc. cit. S. 60.

Kohlensäure etwa 38% beträgt, und in gasförmige Kohlensäure, die etwa 7% Ätherdampf enthält. Steigert man weiter den Druck, so tritt nun der Vorgang der retrograden Kondensation ein: die Menge der flüssigen Phase nimmt zu, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab, um beim Überschreiten der Gaskurve bei etwa 70 kg/qcm zu verschwinden. Wohl konnte bei den vorliegenden Versuchen eine Abnahme der Flüssigkeit beobachtet werden, nie aber das völlige Verschwinden. Die durch das Fehlen eines Rührers bedingten Verzögerungserscheinungen[1]) verursachen das Nachbleiben eines Tropfens. Bei Drucksteigerung wächst sein Gehalt an Kohlensäure, dadurch wird die gasförmige Kohlensäure reicher an Ätherdampf, ihre Konzentrationen bewegen sich bei Drucksteigerung längs der Grenzkurve, bis schliesslich die beiden Phasen im kritischen Punkte C identisch werden. Auf diese Weise erklärt sich der Umstand, dass bei Konzentrationen rechts vom Maximum der Grenzkurve bei entsprechender Drucksteigerung kritische Erscheinungen beobachtet wurden. Bei den Konzentrationen links von dem Druckmaximum der Grenzkurve verläuft die Kondensation normal, indem man beim Überschreiten der Flüssigkeitskurve f in das homogene Gebiet des ungesättigten Äthers gelangt. Die Gas- und Flüssigkeitskurve vereinigen sich auf der Druckachse des Äthers in seinem Dampfdrucke bei 35°.

Genau so liegen die Verhältnisse bei der Gas- und Flüssigkeitskurve für 60°. Die kritischen Punkte C und C_1 haben entsprechende Verschiebungen aufzuweisen, und zwar liegt der erste kritische Punkt C bei einem Drucke von etwa 88 kg/qcm, während seine Konzentration etwa 64% Kohlensäure beträgt. Die resp. Werte des zweiten kritischen Punkts sind 8% Ätherdampf und 56 kg/qcm. Die Kurven f und g vereinigen sich auf der Druckachse des Äthers im Dampfdruck desselben bei etwa 2 kg/qcm.

Die beiden kritischen Punkte C und C_1 für 100° liegen bei 97 kg/qcm und etwa 50% Kohlensäure, bzw. bei 12% Ätherdampf und etwa 58 kg/qcm. Bei der Extrapolation würde die Flüssigkeitskurve die Druckachse des Äthers bei etwa 50 kg/qcm schneiden, während der Dampfdruck des Äthers bei 100° etwa 6·5 kg/qcm beträgt. Daraus kann man sehen, dass die Flüssigkeitskurve anfänglich steil längs der Druckachse des reinen Äthers ansteigen muss, dass also die Löslichkeit der Kohlensäure in Äther bei 100° mit steigendem Druck bis zu etwa 50 kg/qcm nur sehr gering ist.

Aus den drei erörterten Grenzkurven für 35, 60 und 100° kann man

[1]) Kuenen, loc. cit. S. 62.

sich eine Vorstellung über die Verhältnisse in einem Druck-Temperatur-Konzentrationsdiagramm machen. Da der kritische Druck der Kohlensäure etwa 75 kg/qcm, der des Äthers etwa 37 kg/qcm beträgt, die resp. Werte der kritischen Temperaturen 32 und 188°, so muss die kritische Umhüllungskurve in ihrem Verlauf ein Maximum aufweisen, da das Druckmaximum des Kohlensäure—Äthergemisches bei 100° den kritischen Druck der reinen Kohlensäure um 22 kg/qcm übertrifft. Die kritische Umhüllungskurve braucht nicht durch die kritischen Punkte der einzelnen Grenzkurven zu gehen. Sie wird vielmehr dieselben etwa in den Punkten M berühren, die aber jedenfalls zwischen den beiden kritischen Punkten C und C_1 liegen werden. Nur in dem Druckmaximum des ganzen Systems werden die Punkte M und C identisch. M ist der Punkt, wo die kritische Umhüllungskurve der Grenzkurven eine derselben berührt; ein Punkt jener Kurve ist ein Punkt grösster Höhe über der Konzentrationsachse, d. h. ein Punkt grössten Drucks für die zugehörige Konzentration[1]).

Beim Fallen der kritischen Umhüllungskurve nach erreichtem Maximum wird sie die Grenzkurven augenscheinlich etwa in den Punkten M berühren, die rechts von den kritischen Punkten C der Grenzkurven liegen werden.

Unterhalb der kritischen Temperatur der Kohlensäure werden die Grenzkurven aus einem Punkte der Druckachse des Äthers, dem Dampfdrucke desselben, auslaufen und in einem Punkte der Druckachse der Kohlensäure, dem Dampfdrucke derselben, zusammenfallen.

Die eben erörterten Resultate über die Grenzkurven des Gemisches Kohlensäure-Äther tragen einiges zur Klärung der Verhältnisse bei der Löslichkeit der Kohlensäure in verschiedenen Flüssigkeiten bei. Bei der Betrachtung der $\frac{Vg}{p}$-Isothermen fallen, namentlich bei 20 und 35°, die bedeutenden Abweichungen vom Henryschen Gesetze auf, indem die Kurven einen starken Anstieg bei höhern Drucken, wie z. B. bei Propylalkohol, aufweisen. Dieses Verhalten wird jedoch verständlich, wenn man das Grenzkurvendiagramm (Fig. 21) zu Hilfe zieht. Die Flüssigkeitskurven steigen erst ziemlich steil an, d. h. einer Drucksteigerung entspricht eine mässige Konzentrationsvermehrung der Flüssigkeit an Kohlensäure. Bei weiterer Drucksteigerung jedoch strebt die Flüssigkeitskurve einem mehr oder weniger flachen Maximum zu. In dem Gebiet der Wölbung der Grenzkurve entspricht einer geringen Druckänderung

[1]) Kuenen, loc. cit. S. 77.

eine bedeutende Konzentrationsverschiebung der in der Flüssigkeit gelösten Kohlensäure zur Druckachse der reinen Kohlensäure hin. Es nimmt also die Löslichkeit der Kohlensäure in den untersuchten Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punkts C bei Drucksteigerung sehr erheblich zu, wodurch das Verhalten der $\frac{Vg}{p}$-Isothermen für die meisten Lösungsmittel bei 20 und 35° verständlich wird. Bei den $\frac{Vg}{p}$-Isothermen für 60 und 100° ist nicht ein solcher Anstieg zu bemerken. Auch bei diesen Temperaturen muss er vorhanden sein, seine Verwirklichung stösst jedoch auf Schwierigkeiten, weil infolge des ausserordentlich flachen Maximums der Grenzkurven bei 60 und besonders 100° in dem Gebiet der Wölbung der Grenzkurven schon bei einer kleinen Drucksteigerung der kritische Punkt erreicht wird, der die weitere Messung der Gaslöslichkeit unmöglich macht.

Von allen untersuchten Lösungsmitteln ist Wasser das einzige, das einen hohen kritischen Druck aufweist. Für höhere Temperaturen, wie 60 und 100°, war also der Eintritt der kritischen Erscheinungen erst bei höhern Drucken zu erwarten. Tatsächlich konnten kritische Erscheinungen bei Kohlensäure und Wasser nur bei 35° bei etwa 75 kg/qcm-Druck beobachtet werden. Aus diesem Grunde war es möglich, die Messungen der Kohlensäurelöslichkeit in Wasser bei 60 und 100° bis zu Drucken von 170 kg/qcm auszudehnen, während bei allen andern Lösungsmitteln infolge der eben erwähnten Gründe die Messungen in der Regel bei etwa 120—130 kg/qcm abgebrochen werden mussten.

Bei diesen Drucken ist das Kompressibilitätsmaximum der Kohlensäure noch nicht erreicht, d. h. der Druck, bei welchem das Produkt aus Versuchsdruck und dem entsprechenden abgelesenen Gasvolumen sein Minimum erreicht. Das Kompressibilitätsmaximum der Kohlensäure liegt für 60° bei etwa 140 kg/qcm, für 100° bei etwa 200 kg/qcm. Beim Überschreiten dieser Drucke verhält sich die Kohlensäure gewissermassen nicht mehr als Gas, da einer grossen Druckvermehrung nur eine geringe Volumverminderung entspricht, das Gas sich also wie eine Flüssigkeit verhält. Nun übt der Druck auf die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten nur einen sehr geringen Einfluss aus. Dieser Fall scheint für das System Kohlensäure-Wasser vorzuliegen, wie folgende Tabelle zeigt[1]):

[1]) Die Zahlen bei höhern Drucken erheben wegen der früher erwähnten Mischungsschwierigkeiten keinen Anspruch auf Genauigkeit.

Tabelle 17.

Druck	Vg 60°	Vg 100°	Druck	Vg 60°	Vg 100°
40	2·373	—	110	6·305	3·096
50	2·667	—	120	6·538	3·374
60	3·152	—	130	6·197	3·719
70	3·662	1·976	140	6·060	4·065
80	4·375	2·246	150	5·932	4·433
90	4·958	2·494	160	5·843	4·664
100	5·713	2·852	170	5·724	5·003

Man sieht, dass bei 60° in der Nähe des Drucks für das Kompressibilitätsmaximum der Kohlensäure die Volumina des von dem Wasser absorbierten Gases annähernd konstant werden, jedenfalls aber nicht zunehmen. Ob die in der Tabelle für Drucke von 120—170 kg/qcm angegebene Abnahme der absorbierten Gasvolumina den Tatsachen entspricht, muss dahin gestellt bleiben.

Bei 100° liegt das Kompressibilitätsmaximum der Kohlensäure bei etwa 200 kg/qcm. Eine Konstanz der absorbierten Gasvolumina war mithin nicht zu erwarten, wie auch aus der Tabelle für 100° hervorgeht.

Der Temperatureinfluss auf die Löslichkeit der Kohlensäure.

In Fig. 22 sind die $\frac{Vg}{Vl.p}$ -Isothermen für einige Lösungsmittel isobar in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. In allen Fällen, mit Ausnahme des Nitrobenzols, nimmt man wahr, dass eine Temperaturerhöhung eine Löslichkeitsverminderung der Kohlensäure in der betreffenden Flüssigkeit bewirkt. In den meisten Fällen weisen die Isobaren bei tiefern Temperaturen grössere Abstände voneinander auf, während sie bei höhern Temperaturen gegeneinander konvergieren. Nur bei Toluol, Benzol und Äthylalkohol verlaufen sie annähernd parallel. Aus dem Verlauf der Isobaren kann man sehen, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Annäherung an das Henrysche Gesetz ausübt, indem bei steigender Temperatur das Gesetz besser erfüllt wird. Dieser Umstand liess sich voraussehen. Die Kompressibilität der Kohlensäure zeigt starke Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz, indem die Kompressibilität einem Maximum zustrebt. Mit wachsender Temperatur wird dieses Maximum immer flacher, und bei irgend einer hohen Temperatur wird es wohl ganz verschwinden, d. h. das Gas dem Boyle-Mariotteschen Gesetz streng gehorchen, sich wie ein ideales Gas verhalten. In diesem Falle kann auch das Gesetz von Henry volle Gültigkeit besitzen. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Kohlensäure in Nitrobenzol nimmt eine besondere Stellung unter den Isobaren

ein. Mit wachsender Temperatur nimmt die Löslichkeit zunächst in normaler Weise ab, erreicht dann aber bei etwa 60° ein Minimum und scheint bei weiterer Temperaturzunahme konstant zu werden. Ein ähn-

Fig. 22.

liches Verhalten hatte L. Winkler[1]) bei Wasserstoff und Wasser beobachtet.

Zum Schluss ist noch die Möglichkeit vorhanden, die Resultate meiner Messungen über Gaslöslichkeit, die bei Drucken von 15 bis

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 171 (1892).

170 kg/qcm ausgeführt wurden, mit denen von Just[1]) zu vergleichen, welcher Bestimmungen über Gaslöslichkeit in einem Teil der von mir untersuchten Lösungsmittel bei Atmosphärendruck zwischen 15 und 25° ausgeführt hat. Aus dem Verlauf meiner $\frac{Vg}{Vl\,.\,p}$ -Isothermen wurde die Löslichkeit für 1 kg/qcm Druck extrapoliert. In nachstehender Tabelle sind die Löslichkeitswerte bei Atmosphärendruck, gemessen von Just, mit meinen für einen Druck von 1 kg/qcm extrapolierten zusammengestellt. Zieht man in Betracht, dass die Messung der Gaslöslichkeit unter hohen Drucken naturgemäss grössere Fehlerquellen aufzuweisen hat, so kann die Übereinstimmung nachfolgender Werte als befriedigend angesehen werden.

Tabelle 18.

	$\frac{Vg}{Vl}$ nach Just bei 1·033 kg/qcm Druck	$\frac{Vg}{Vl}$ extrapol. für 1 kg/qcm Druck
Nitrobenzol	2·655	2·544
Chlorbenzol	2·420	2·425
Brombenzol	1·964	1·919
Benzol	2·540	2·570
Äthylalkohol	2·923	3·079
Propylalkohol	2·498 (bei 25°)	2·567 (bei 20°)
Wasser	0·825	0·800

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Die Löslichkeit der Kohlensäure bei Drucken von 20 bis 140 kg/qcm weicht im allgemeinen bei niedern Temperaturen vom Henryschen Gesetze ab. Am geringsten sind die Abweichungen bei Wasser, in welchem die Löslichkeit der Kohlensäure bis 170 kg/qcm untersucht wurde. Betreffs der Abweichungen vom Henryschen Gesetze haben wir zwei verschiedene Gruppen zu unterscheiden: die Löslichkeit der Kohlensäure in Äthylalkohol, Propylalkohol, Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol und Toluol nimmt schneller zu, als das Henrysche Gesetz es verlangt, während die Löslichkeit der Kohlensäure in Äthyläther, Äthylacetat und Wasser mit steigendem Drucke langsamer zunimmt, als das Henrysche Gesetz es verlangt.

2. Eine grössere Annäherung an das Henrysche Gesetz wird erreicht, wenn die Menge des absorbierten Gases nicht auf das Volumen des Lösungsmittels, sondern auf das der Lösung bezogen wird.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 342 (1901).

3. Bei steigender Temperatur wird das Henrysche Gesetz immer besser erfüllt. Bei 100° nimmt die Löslichkeit der Kohlensäure in den meisten der untersuchten Lösungsmittel innerhalb der Versuchsfehler proportional dem Drucke zu. Bei höhern Temperaturen nähern sich bekanntlich die Gase immer mehr dem idealen Verhalten, entsprechend dem Boyle-Mariotteschen Gesetze. Auch die Löslichkeit der Gase bei höhern Temperaturen gehorcht um so besser dem Gesetze von Henry, je höher die Temperatur ist.

4. Es sind die Isothermen für die gesättigte Lösung und die mit ihr im Gleichgewicht befindliche, mit Ätherdampf gesättigte Kohlensäure (Grenzkurven), der Gemische Kohlensäure und Äther für 35, 60 100° bestimmt worden. Aus diesen Kurven ist zu ersehen, dass in der Nähe der Drucke und Temperaturen, bei denen die Gas- und Flüssigkeitsgemische identisch werden, von einer Gültigkeit des Henryschen Gesetzes nicht die Rede sein kann.

5. Temperaturerhöhungen bewirken in der Regel eine Abnahme der Gaslöslichkeit. Eine Ausnahme bildet das Nitrobenzol, in welchem die Kohlensäure sich bei 100° innerhalb der Versuchsfehler in demselben Masse löst wie bei 60°.

6. In chemisch verwandten Stoffen, wie Äthyl- und Propylalkohol, oder Benzol, Chlor- und Brombenzol, nimmt die Löslichkeit der Kohlensäure mit wachsendem Molekulargewichte ab.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, Herrn Professor Dr. G. Tammann für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Geschmolzene Salze als Lösungsmittel.

I. Kryoskopische Untersuchungen.

Von

O. Sackur.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 9. 11.)

Vor einiger Zeit habe ich die Bildung von Kalium- und Natriummanganat in den geschmolzenen Alkalicarbonaten als Lösungsmittel genauer untersucht[1]. Um die Molekulargewichte der entstehenden Manganverbindungen zu bestimmen, habe ich die Erstarrungspunkte der geschmolzenen Alkalicarbonate aufgenommen, sowie die von solchen Lösungen, die bei der Auflösung einfacher Salze in den Alkalicarbonaten als Lösungsmittel entstehen. Hierbei zeigte es sich, dass bei diesen schmelzflüssigen Lösungen das Raoultsche Gesetz von der Proportionalität von Gefrierpunktserniedrigung und Konzentration bis zu relativ hohen Konzentrationen recht gut erfüllt ist, dass ferner diejenigen einfachen Salze, die mit dem Lösungsmittel ein Ion gemein haben, nahe die gleiche, alle übrigen Salze je nach der Zahl der hinzukommenden Ionen eine stärkere molekulare Schmelzpunktsdepression hervorrufen. Hieraus konnten einige wichtige Schlusse über den Dissociationszustand der als Lösungsmittel wie als gelösten Stoff benutzten Salze gezogen werden.

Diese Ergebnisse liessen es als wahrscheinlich erscheinen, dass die Lösungen in den hochschmelzenden Salzen als Lösungsmittel besonders einfache Verhältnisse zeigen, und es wurde die Vermutung nahegelegt, dass ihre genauere physikalisch-chemische Untersuchung uns wertvolle Einblicke in die Natur des Lösungsvorgangs eröffnen könnte, besonders da das bisher am besten untersuchte Lösungsmittel Wasser sowie die ihm nahestehenden Flüssigkeiten sich in vieler Hinsicht abnorm verhalten. Ausserdem bieten die schmelzflüssigen Lösungen erhebliches technisches und geologisches Interesse. Die vorliegenden Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Lösung dieses Problems bringen.

Zunächst musste festgestellt werden, ob die bei den Alkalicarbonaten gefundenen einfachen Verhältnisse sich auch bei andern hoch-

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 381 (1910); **44**, 777 (1911); Z. f. Elektroch. **16**, 649 (1910).

schmelzenden Salzen wiederfinden. Daher wurde das kryoskopische Verhalten der folgenden hochschmelzenden Salze einer eingehenden Untersuchung unterzogen:

	Schmelzpunkt
Kaliumchlorid	772° [1]
Natriumchlorid	802
Natriumsulfat	890
Calciumchlorid	765
Strontiumchlorid	873
Baryumchlorid	960

Ausserdem wurden noch einige ergänzende Messungen an Natriumcarbonat (Schmelzpunkt 860°) und Kaliumcarbonat (Schmelzpunkt 909°) ausgeführt. Als gelöste Stoffe wurden die einfachen, bei hohen Temperaturen beständigen Salze der Alkalien und Erdalkalien benutzt.

In der Literatur liegen über die Erstarrungspunkte verdünnter schmelzflüssiger Lösungen nur relativ wenig Angaben vor: Foote und Levi[2]) bestätigten die Gültigkeit der einfachen Lösungsgesetze für Lösungen in geschmolzenem Natriumchlorat und Stern[3]) für Lösungen in geschmolzenem Kaliumnitrat. In beiden relativ niedrig schmelzenden Lösungsmitteln zeigten die gelösten gleichionigen Salze das normale Molekulargewicht, wie aus der Übereinstimmung der thermodynamisch berechneten und kalorimetrisch bestimmten Schmelzwärme hervorgeht. Salze mit fremden Ionen riefen wiederum nach Stern zu starke Schmelzpunktserniedrigungen hervor. Dasselbe Resultat erhielt Plato[4]) bei der Aufnahme des Zustandsdiagramms verschiedener gleichioniger Alkalihalogenide, während er bei den entsprechenden Erdalkalihalogeniden zu grosse Depressionen erhielt, die er auf Dissociation der gelösten Salze zurückführt. Seine Messungen erstrecken sich nur auf Salzgemische, d. h. konzentrierte Lösungen, und sind daher zur Prüfung der Lösungsgesetze nicht ausreichend. Das gleiche gilt von den Versuchen von Kurnakow und Zemczuzny[5]) sowie von Zemczuzny und Rambach[6]) über die Schmelzen der Alkalichloride, die, was die Grösse der molekularen Schmelzpunktserniedrigung betrifft, mit den Ergebnissen von Plato nicht gut übereinstimmen.

[1]) Diese von mir gefundenen Schmelzpunkte stimmen mit den ältern Bestimmungen befriedigend überein (Landold-Börnstein).

[2]) Am. Chem. Journ. **37,** 499 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65,** 667 (1909).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58,** 350 (1906).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **52,** 186 (1907).

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **65,** 403 (1903).

Meine Versuche bestätigten fast durchweg die eingangs erwähnten, von mir bei den Alkalicarbonaten und von Foote und Levi, sowie Stern erhaltenen Resultate. In fast allen schmelzflüssigen Lösungen, bei deren Erstarrung sich das reine Lösungsmittel ausscheidet, ist die Schmelzpunktserniedrigung bis zu Konzentrationen von über 1-normal hinauf der molekularen Konzentration proportional. Die molekulare Erniedrigung ist bei fast allen gelösten Salzen, die mit dem Lösungsmittel ein Ion gemein haben, die gleiche und besitzt denjenigen Wert, der sich aus der Schmelzwärme nach der van 't Hoffschen Formel berechnen lässt. Mithin besitzen diese gleichionigen Salze in der Lösung das normale Molekulargewicht, d. h. sie sind nicht ionisiert. Alle Salze mit dem Lösungsmittel fremden Ionen rufen grössere Erniedrigungen des Erstarrungspunkts hervor; dies kann sowohl durch eine elektrolytische Dissociation, sowie durch einen Umsatz mit dem als Lösungsmittel dienenden Salze erklärt werden. Nur bei Baryumchlorid als Lösungsmittel konnten keine konstanten molekularen Erniedrigungen erhalten werden.

Die Messungen.

Zur Bestimmmung der Erstarrungspunkte bediente ich mich der bereits früher beschriebenen Methode[1]); die Erstarrungskurven der Lösungen wurden mit einem von der Reichsanstalt geeichten Thermoelement und einem registrierenden Millivoltmeter von Siemens und Halske aufgenommen. Wiederholte Schmelzpunktsbestimmungen an reinen Salzen bestätigten, dass die Thermokraft des Elements während der ganzen Untersuchung praktisch konstant blieb. Lösungsmittel und Lösungen wurden hintereinander auf dem gleichen Papierstreifen bestimmt, so dass die Schmelzpunktserniedrigungen direkt auf diesem abgelesen werden konnten. Die Fehler der Ablesung betrugen etwa 1 bis 2°, doch dürfte es nicht sehr schwierig sein, die Genauigkeit der Messung durch apparative Verbesserungen zu verdoppeln oder zu vervierfachen. Da es mir zunächst nur auf eine ungefähre Prüfung der einfachen Lösungsgesetze bei einem möglichst umfangreichen Versuchsmaterial ankam, so glaubte ich, von der Verfeinerung der Methodik vorläufig absehen zu dürfen. Die verwendeten Substanzen stammten von Kahlbaum; sie wurden vor dem Versuch pulverisiert und scharf getrocknet. Eine Unterkühlung habe ich bei keinem einzigen Lösungsmittel mit Ausnahme von $CaCl_2$ beobachtet; bei diesem trat sie jedoch regelmässig auf und musste durch Einwerfen eines kleinen Stücks des festen Salzes aufgehoben werden.

[1]) Z. f. Elektroch. **16**, 649.

Der Beginn der Erstarrung machte sich bei den reinen Lösungsmitteln, sowie bei den verdünnten Lösungen äusserst scharf auf dem registrierenden Papierstreifen bemerkbar. Bei den konzentriertern Lösungen war dies weniger der Fall, da hier während der Kristallisation des Lösungsmittels die Gleichgewichtstemperatur sinkt. Die prozentische Genauigkeit, mit der die Schmelzpunktserniedrigung bestimmt wird, ist daher bei allen im folgenden benutzten Konzentrationen etwa die gleiche. Der Endpunkt der Erstarrung konnte niemals scharf bestimmt werden; offenbar ist das Wärmeleitvermögen der festen Salze zu gering, um den Temperaturausgleich zwischen der in der Mitte der Schmelze befindlichen Lötstelle und den Wandungen des Tiegels zu ermöglichen, wenn der zur Rührung durch die flüssige Schmelze getriebene Gasstrom während des Erstarrens aufhört.

In den folgenden Tabellen bedeutet c die Konzentration des gelösten Stoffs in Grammolekeln pro 1000 g Lösungsmittel, t_0 den Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels, Q die Schmelzwärme und Δt die gefundene Schmelzpunktserniedrigung.

I. Normale Schmelzpunktskurven.

Tabelle 1.

Lösungsmittel $NaCl$.

$t_0 = 802°$. $Q = 123{\cdot}5$ cal.[1]). $\Delta t / c$ ber. $= \frac{RT^2}{1000 \,.\, Q} = 18{\cdot}7°$.

Gelöster Stoff	c	Δt	$\Delta t / c$	Mittel
KCl	0·39	7	18	
	1·0	17	17	17
	1·41	24	17	
Na_2CrO_4	0·63	14	22	
	0·87	20	23	22
	1·04	23	22	
Na_2SO_4	0·48	12	25	
	0·80	20	25	24
	1·04	23	22	
Na_2CO_3	0·17	3	18	
	0·97	8	17	18
	0·81	13	16	
	1·11	21	19	
$BaCl_2$	0·41	9	22	
	0·46	11	24	22
	0·76	16	21	
	1·19	25	21	

[1]) Plato, Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 369 (1906).

Gelöster Stoff	c	Δt	$\Delta t / c$	Mittel
$BaSO_4$	0·31	13	(42)	
	0·49	18	37	36
	0·77	27	35	
	1·06	37	35	
$SrCO_3$	0·22	8	37	
	0·44	15	34	36
	0·67	26	39	
	0·91	30	33	
K_2SO_4	0·36	17	47	
	0·71	34	48	48
	0·96	46	48	
K_2CO_3	0·28	13	47	
	0·58	28	48	45
	0·96	39	41	

Bei allen in Tabelle 1 niedergelegten Versuchen ist die Schmelzpunktserniedrigung proportional der molekularen Konzentration; die molekulare Erniedrigung entspricht bei KCl und Na_2CO_3 recht genau dem aus der Schmelzwärme berechneten Werte, diese beiden Salze besitzen also in der Lösung ihr normales Molekulargewicht. Bei Na_2CrO_4, Na_2SO_4 und $BaCl_2$ ist die molekulare Erniedrigung etwas grösser, woraus man auf eine geringe, von der Verdünnung jedoch unabhängige Dissociation schliessen kann, bei den aus zwei fremden Ionen bestehenden Salzen $BaSO_4$ und $SrCO_3$ besitzt sie den doppelten Wert, entsprechend nahezu vollständiger Dissociation, bei den ternären Salzen K_2SO_4 und K_2CO_3 aus demselben Grunde fast den dreifachen Wert. Alle diese Resultate lassen sich zwanglos erklären durch die auch von andern Autoren, besonders Lorenz, sowie in meiner ersten Arbeit[1]) begründete Annahme, dass das Lösungsmittel selbst stark ionisiert ist und daher nach dem Massenwirkungsgesetz eine Zurückdrängung der Dissociation von gleichionigen gelösten Zusätzen eintreten muss. Dieselbe kann praktisch vollständig sein, wie das Beispiel von KCl und Na_2CO_3 zeigt, sie braucht es aber nicht zu sein (Na_2SO_4, Na_2CrO_4, $BaCl_2$). Aber auch in diesem Falle muss der Dissociationsgrad von der Verdünnung unabhängig sein; denn für einen gelösten Elektrolyten KA gilt die Gleichung:

$$\frac{[K^{\cdot}] \cdot [A']}{[KA]} = \text{konst.}$$

Hat das gelöste Salz dasselbe Anion wie das Lösungsmittel, so bleibt A' trotz vermehrter Auflösung in verdünnten Lösungen praktisch

[1]) Z. f. Elektroch. **16**, 649.

konstant. Folglich muss dies auch für $\frac{[K^\cdot]}{[KA]}$ = bzw.-für den Dissociationsgrad gelten.

Ob in Lösungen von Salzen, die mit dem Lösungsmittel kein Ion gemein haben, die freien Ionen $K^\cdot$ und A' bestehen bleiben, oder ob ein doppelter Umsatz mit den Ionen $K_1^\cdot$ und A_1' des Lösungsmittels zu den ungespaltenen Molekeln KA_1 und K_1A eintritt, lässt sich aus den vorliegenden Versuchen nicht entscheiden. Wahrscheinlich tritt zum mindesten partiell eine Umsetzung ein.

Tabelle 2.

Lösungsmittel KCl.

$t_0 = 771^\circ$. $Q = 86$ cal.[1]) $\Delta t / c$ ber. $= \frac{RT_0^2}{1000 \cdot Q} = 25{\cdot}3^\circ$.

Gelöster Stoff	c	Δt	$\Delta t / c$	Mittel
$NaCl$	0·37	7	19	
	0·62	12	19	19
	0·78	15	19	
	0·97	18	18·5	
K_2SO_4	0·50	15	30	
	0·78	22	28	28
	1·04	26	25	
K_2CO_3	0·38	10	26	
	0·71	17	24	25
	1·17	28	24	
K_2CrO_4	0·61	16	26	
	0·96	24	25	25
	1·24	31	25	
$BaSO_4$	0·42	19	45	
	0·63	26	41	42
	0·85	34	40	
	1·05	43	41	
Na_2SO_4	0·23	13	57	
	0·45	26	58	
	0·62	34	55	58
	0·73	42	59	
	0·85	51	59	
$NaCO_3$	0·24	13	54	
	0·43	26	50	55
	0·77	40	52	

Die Lösungen in KCl zeigen ein ähnliches Bild wie die Lösungen in $NaCl$. Normales Molekulargewicht besitzen die ternären Kaliumsalze

[1]) Plato, loc. cit.

K_2SO_4, K_2CO_3 und K_2CrO_4. $NaCl$ ruft eine zwar konstante, aber zu kleine Molekulardepression hervor. Dies kann wohl dadurch erklärt werden, dass das Lösungsmittel KCl beim Erstarren sich nicht in reinem Zustande, sondern als feste Lösung mit wenig $NaCl$ ausscheidet[1]); aus demselben Grunde ist vielleicht die Molekularerniedrigung des KCl und $NaCl$ (Tabelle 1, 17 anstatt 18·7) etwas zu klein; doch könnte diese geringfügige Differenz möglicherweise auch durch Versuchsfehler erklärt werden. Die übrigen Salze mit dem Lösungsmittel fremden Ionen zeigen wiederum starke Dissociation, bzw. Umsetzung mit dem Lösungsmittel.

Tabelle 3.

Lösungsmittel Na_2SO_4.

$t = 890°$. $Q = ?$

Gelöster Stoff	c	Δt	$\Delta t/c$	Mittel
K_2SO_4	0·26	12	46	
	0·55	25	45	44
	0·79	33	42	
$NaCl$	0·32	19	59	
	0·08	42	62	
	0·73	40	55	58
	0·96	52	54	
KCl	0·35	28	80	
	0·51	41	81	
	0·56	44	79	80
	0 82	62	76	
	0·91	78	86	

Die Schmelzwärme des Na_2SO_4 ist nicht bekannt, daher kann die normale Molekularerniedrigung nicht im voraus berechnet werden. Nach den bisherigen Ergebnissen ist es jedoch zu vermuten, dass K_2SO_4 sich normal verhält, sofern es nicht mit dem Lösungsmittel feste Lösungen bildet[2]). Dann wäre die normale Molekularerniedrigung in $Na_2SO_4 = 44$, und es wäre $NaCl$ wenig, KCl fast vollständig dissociiert, bzw. umgesetzt. Die Schmelzwärme des Na_2SO_4 liesse sich dann zu 61·5 cal. berechnen. Leider bilden die meisten andern in dieser Arbeit von mir als gelöste Stoffe benutzten Salze mit Na_2SO_4 feste Lösungen, wie im

[1]) Kurnakow und Zemszuzny, Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 186 (1907); vgl. auch Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie **25**, 8 (1882).

[2]) Aus dem bei gewöhnlicher Temperatur bestehenden Isomorphimus der beiden Alkalisulfate (Glaserit) kann man noch nicht mit Sicherheit schliessen, dass sie auch bei hohen Temperaturen feste Lösungen bilden, da beide Sulfate Umwandlungen beim Erhitzen erleiden. Vgl. Abegg, Handbuch I. 265.

zweiten Teil erörtert werden wird, so dass eine weitere Prüfung dieser Annahmen vorläufig unterbleiben muss.

Tabelle 4.
Lösungsmittel $CaCl_2$.

$t_0 = 765°$. $Q = 54{\cdot}6$[1]. $\Delta t/c$ ber. $= \frac{RT^2}{1000 \, . \, Q} = 39{\cdot}4°$.

Gelöster Stoff	c	Δt	$\Delta t/c$	Mittel
$CaCO_3$	0·36	14	39	
	0·56	24	43	42
	0·76	33	43	
$CaSO_4$	0·47	17	36	
	0·63	27	43	38
	0·85	32	38	
	1·06	38	36	
$NaCl$	0·32	16	50	
	0·57	27	48	50
	0·79	41	52	
KCl	0·37	19	51	
	0·65	34	52	50
	0·95	46	48·5	
$SrCl_2$	0·30	16	53	
	0·59	35	59	54
	0·82	41	50	
$BaSO_4$	0·12	9	75	
	0·32	22	69	74
	0·64	49	77	

Die in den Tabellen 4—6 wiedergegebenen Schmelzpunktsbestimmungen beanspruchen eine etwas geringere Genauigkeit als die Versuche an den Alkalischmelzen. Beim $CaCl_2$ veranlasst die künstliche Aufhebung der Übersättigung kleine Fehler, bei den andern beiden Erdalkalihalogeniden sind die den Beginn der Erstarrung anzeigenden Haltepunkte der Temperaturzeitkurve nicht so scharf ausgeprägt, da beide Salze eine nur sehr geringe Schmelzwärme besitzen. Infolgedessen weisen die molekularen Schmelzpunktserniedrigungen bei diesen Lösungsmitteln erheblichere Abweichungen vom Mittelwert auf als in den Alkalisalzschmelzen.

Nach Tabelle 4 besitzen die beiden Calciumsalze $CaCO_3$ und $CaSO_4$ in $CaCl_2$ das normale Molekulargewicht; die Alkalichloride und $SrCl_2$ sind deutlich dissociiert, das Baryumsulfat, wie zu erwarten, nahezu vollständig.

[1] Plato, loc. cit.

Tabelle 5.

Lösungsmittel Strontiumchlorid.

$t_0 = 873^{\circ}$. $Q = 25{\cdot}6$[1]. $\Delta t/c$ ber. $= \frac{R T_0^2}{1000 . Q} = 103^{\circ}$.

Gelöster Stoff	c	Δt	$\Delta t/c$	Mittel
$SrCO_3$	0·175	19	109	
	0·28	32	114	107
	0·42	44	106	
	0·57	56	99	
$SrSO_4$	0·32	31	97	
	0·48	45	94	94
	0·65	60	92	
KCl	0·45	33	73	
	0·77	59	81	77
	1·12	86	77	
$NaCl$	0·23	17	74	
	0·44	34	77	
	0·52	44	84	79
	0·75	62	82	
	0·87	68	78	

Wiederum besitzen die mit dem Lösungsmittel gleichionigen Strontiumsalze nahezu das normale Molekulargewicht. Die gleichionigen Alkalisalze zeigen eine zwar angenähert konstante, aber zu kleine Molekulardepression. Ob dieses Resultat durch Polymerisation oder durch die Ausscheidung fester Lösungen erklärt werden muss, möge dahingestellt bleiben.

Tabelle 6.

Lösungsmittel $BaCl_2$.

$t_0 = 960^{\circ}$. $Q = 27{\cdot}8$[1]. $\Delta t/c$ ber. $= \frac{R T^2}{1000 . Q} = 109^{\circ}$.

Gelöster Stoff	c	Δt	$\Delta t/c$
$BaSO_4$	0·10	17	170
	0·22	34	155
	0·41	52	127
	0·59	63	107
$BaCrO_4$	0·15	20	134
	0·29	40	138
	0·47	58	123
	0·615	66	108
$BaCO_3$	0·36	53	145
	0·50	60	120
	0·74	72	97

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Lösungsmitteln versagt das Raoultsche Gesetz in den Lösungen des geschmolzenen $BaCl_2$.

[1]) Plato, loc. cit.

Die Molekulardepressionen nehmen mit wachsender Konzentration des gelösten Stoffs ständig ab, sie sind in den verdünnten Lösungen wesentlich grösser als dem normalen Molekulargewicht entspricht. Offenbar haben wir hier wie in wässerigen Lösungen eine mit wachsender Verdünnung steigende Dissociation. Demnach muss man annehmen, dass die Ionenkonzentration des reinen Lösungsmittels $BaCl_2$ nicht gross genug ist, um, wie auf S. 554 erörtert wurde, den Dissociationsgrad des gelösten Salzes konstant zu halten. Tatsächlich ist auch nach den Messungen von Arndt das Leitvermögen des reinen geschmolzenen $BaCl_2$ bedeutend kleiner als das der übrigen von mir untersuchten Salze bei gleicher Temperatur[1].

Schliesslich habe ich die in der frühern Abhandlung mitgeteilten kryoskopischen Versuche an den Lösungsmitteln Natrium- und Kaliumcarbonat ergänzt. Von den als gelösten Stoffen neu verwendeten Salzen zeigte jedoch nur $BaCO_3$ in geschmolzenem Na_2CO_3 ein normales Verhalten, d. h. Proportionalität zwischen Schmelzpunktserniedrigung und Konzentration, wie die folgende Tabelle zeigt.

Lösungsmittel Na_2CO_3.

Gelöster Stoff	c	Δt	$\Delta t/c$	Mittel
$BaCO_3$	0·59	17	29	
	0·75	23	31	29
	1·08	32	30	
	1·31	37	28	

Eine Zusammenstellung der an diesen beiden Lösungsmitteln erhaltenen Molekulardepressionen gibt daher folgendes Bild[2]:

Lösungsmittel Na_2CO_3.

Gelöster Stoff	$\Delta t/c$ (Mittelwert)
$NaCl$	30
Na_2CrO_4	32
$BaCO_3$	29
K_2CO_3	46
KCl	51
K_2CrO_4	75

Lösungsmittel K_2CO_3.

Gelöster Stoff	$\Delta t/c$ (Mittelwert)
K_2CrO_4	32
KCl	41
Na_2CO_3	55
$NaCl$	61
Na_2CrO_4	93

[1]) Z. f. Elektroch. 12, 337 (1906).

[2]) Vgl. Z. f. Elektroch 16, 651 (1910). Die loc. cit. gegebenen Konzentrationen bezogen sich auf g/Mol in 1000 g Lösung; sie sind auf g/Mol in 1000 g Lösungsmittel umgerechnet worden.

In Na_2CO_3 besitzen die gleichionigen Salze $NaCl$, Na_2CrO_4 und $BaCO_3$ die gleiche kleinste Molekulardepression von ca. 30. Sie sind daher als nicht dissociiert zu betrachten. Die Schmelzwärme ist nicht bekannt, sie berechnet sich aus der Molekulardepression zu 85·5 cal. K_2CO_3 ist dann zu etwa 50 % dissociiert, die Salze KCl und K_2CrO_4 mit zwei, bzw. drei fremden Ionen geben nahezu die doppelte, bzw. die dreifache Molekulardepression.

In K_2CO_3 als Lösungsmittel besitzt das gleichionige Chromat die kleinste Depression. Nimmt man für dieses das normale Molekulargewicht an, so wäre KCl beträchtlich und Na_2CO_3 noch stärker dissociiert. $NaCl$ und Na_2CrO_4 geben dann die doppelte, bzw. dreifache Schmelzpunktserniedrigung. Die Schmelzwärme selbst berechnet sich aus dem für K_2CrO_4 erhaltenen Werte zu 87·4 cal. Es muss jedoch betont werden, dass diese Schlüsse relativ unsicher sind, solange die direkte kalorimetrische Bestimmung der Schmelzwärme noch aussteht.

II. Anomale Schmelzpunktskurven.

Im vorigen Abschnitte habe ich nur diejenigen Lösungen behandelt, in denen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode die Schmelzpunktserniedrigung proportional der molekularen Konzentration ist, oder die molekulare Schmelzpunktserniedrigung mit wachsender Verdünnung im Sinne einer steigenden elektrolytischen Dissociation zunimmt. Dieser einfache Fall der normalen Schmelzpunktskurven tritt immer dann ein, wenn die einfachen Lösungsgesetze angenähert gültig sind, und wenn bei der Erstarrung das reine Lösungsmittel auskristallisiert. Die Molekulardepression ist ferner auch dann konstant, wenn für das Gleichgewicht zwischen einer sich ausscheidenden festen Lösung und der schmelzflüssigen Lösung der Verteilungssatz gilt. Dies scheint z. B. für die Erstarrung verdünnter $NaCl$-KCl-Schmelzen der Fall zu sein (vgl. S. 556). Im allgemeinen muss jedoch beim Auftreten fester Lösungen die Schmelzpunktskonzentrationskurve vom geradlinigen Verlauf abweichen, und man kann umgekehrt aus einem derartigen anomalen Verlauf derselben auf das Auftreten fester Lösungen schliessen, besonders wenn die beobachtete Molekulardepression wesentlich kleiner ist als im normalen Falle.

Die verschiedenen Typen der Erstarrungskurven, die beim Auftreten fester Lösungen zu erwarten sind, sind bekanntlich von Roozeboom[1]) festgestellt und später in zahlreichen Fällen realisiert worden. Auch meine Resultate an verdünnten Salzschmelzen fügen sich dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 385 (1899).

bekannten Schema vollständig ein; sie sind jedoch in mancher Hinsicht bemerkenswert.

Da die beim Auskristallisieren fester Lösungen auftretenden Schmelzpunktserniedrigungen in der Regel wesentlich kleiner sind als bei der Ausscheidung des reinen Lösungsmittels, so sind auch, da die Ablesefehler die gleichen bleiben, die prozentischen Fehler der Messung grösser. Ich verzichte daher auf eine vollständige Wiedergabe des ganzen Versuchsmaterials und beschränke mich auf die Mitteilung einiger typischer Kurven, die in jedem einzelnen Falle aus mehrern unabhängigen Versuchsreihen nach einem graphischen Ausgleichverfahren erhalten wurden. Zum Vergleich ist bei jedem Lösungsmittel eine normale Kurve (mit *n* bezeichnet) beigefügt worden; die Abszissen bedeuten stets die molekularen Konzentrationen, die Ordinaten die beobachteten Schmelzpunktsänderungen. Die Fig. 1 bis 3 beziehen sich auf die drei Lösungsmittel Na_2CO_3, K_2CO_3 und Na_2SO_4. Die Kurven für

Fig. 1. (Lösungsmittel Na_2CO_3.)

Fig. 2. (Lösungsmittel K_2CO_3.)

Fig. 3. (Lösungsmittel Na_2SO_4.)

Na_2SO_4 in Na_2CO_3 und für Na_2CrO_4 in Na_2SO_4 bieten nichts besonderes. Die Molekularerniedrigung ist wesentlich kleiner als bei den übrigen normalen Salzen. Dies könnte auch durch Polymerisation des gelösten Stoffs erklärt werden, doch erscheint die Annahme fester Lösungen plausibler. Dagegen sind die Schmelzpunktskurven von $SrCO_3$ in allen drei Lösungsmitteln bemerkenswert; sie durchlaufen bei verdünnten Lösungen ein flaches Maximum und sinken dann erst bei höhern Konzentrationen unter den Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels. Es liegt also eine Kombination des zweiten und dritten Roozeboomschen Typus vor, wie sie bisher nur selten beobachtet wurde, z. B. von v. Hevesy bei Gemischen von Rubidium- und Kaliumhydroxyd[1]). Dem mit maximalem Schmelzpunkt erstarrenden Gemisch die Bezeichnung „chemische Verbindung" beizulegen, erscheint in diesen Fällen unzweckmässig, da die stöchiometrische Zusammensetzung keinem einfachen Verhältnis entspricht und wahrscheinlich vom Druck, unter dem das System steht, abhängig ist[2]).

Dasselbe flache Maximum zeigen die Schmelzpunktskurven von $BaCO_3$ in K_2CO_3, von K_2SO_4 in K_2CO_3 und von $BaSO_4$ in Na_2SO_4. Es muss als bemerkenswert bezeichnet werden, dass $BaCO_3$ nur mit K_2CO_3, nicht aber mit Na_2CO_3 feste Lösungen bildet[3]), während $SrCO_3$ mit beiden Alkalicarbonaten in festem Zustande mischbar ist. Es ist dies ein Beweis für die schon oft hervorgehobene Tatsache, dass die Ba-Salze den K-Salzen viel näher stehen als den Na-Salzen.

Diese und andere noch nicht zur Veröffentlichung reifen Versuche beweisen, dass die gegenseitige Mischbarkeit der festen Salze bei hohen Temperaturen recht mannigfach ist. Eine ausführliche Untersuchung dieser Frage würde zweifellos wichtige Aufschlüsse über die Beziehungen zwischen Isomorphismus und Konstitution liefern und als Ergänzung zu den bekannten systematischen Versuchen Tammanns an Legierungen dienen. Die Aufnahme des vollständigen Schmelzdiagramms einer grossen Reihe von Salzpaaren, die zum Teil nur unter hohem Druck schmelzbar sind, verlangt jedoch ausserordentliche experimentelle Hilfsmittel. Ausserdem übersteigt sie den Rahmen der vorliegenden Untersuchung, die sich nur mit den verdünnten schmelzflüssigen Lösungen beschäftigt. Daher glaubte ich, von der weitern Bearbeitung dieser Frage vorläufig absehen zu müssen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 677 (1910).
[2]) Ostwald, Faraday Lecture, Z. f. Elektroch. **10**, 572 (1904).
[3]) Vgl. S. 559.

Zusammenfassung.

Die kryoskopische Untersuchung einer Reihe von geschmolzenen Salzen ergab, dass für Lösungen von einfachen Salzen in diesen Lösungsmitteln die Gesetze der verdünnten Lösungen bis zu Konzentrationen von 1-norm. angenäherte Gültigkeit besitzen. Gelöste Salze, die mit dem Lösungsmittel ein Ion gemein haben, zeigen in der Regel das normale Molekulargewicht oder geringe, von der Konzentration unabhängige Dissociation. Diese Tatsachen werden zwanglos durch eine starke Ionenspaltung des Lösungsmittels erklärt. Salze, die mit dem Lösungsmittel kein Ion gemein haben, rufen je nach ihrer Ionenzahl nahezu die doppelte oder dreifache Molekulardepression des Schmelzpunkts hervor.

Zahlreiche Salzgemische bilden bei der Erstarrung des Schmelzflusses feste Lösungen. Die Fähigkeit zur Mischbarkeit im festen Zustand hängt in hohem Masse von der chemischen Natur der Komponenten ab. Bei einigen solcher isomorpher Salzgemische wurden flache Maxima der Schmelzpunktskurve beobachtet.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.
September 1911.

Geschmolzene Salze als Lösungsmittel[1]).

II. Löslichkeitsbestimmungen[2]).

Von

O. Sackur.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 9. 11.)

Nachdem die Gültigkeit der einfachen Lösungsgesetze in den verdünnten schmelzflüssigen Lösungen bei einer grössern Reihe von Salzschmelzen festgestellt war, konnte ich die Bearbeitung einer zweiten für die Theorie der Lösungen wichtigen Frage in Angriff nehmen, nämlich nach der Löslichkeit von anorganischen Stoffen in schmelzflüssigen Lösungsmitteln.

Die bei tiefern Temperaturen übliche Methode zur Löslichkeitsbestimmung wäre bei den geschmolzenen Salzen überaus umständlich, da eine Trennung der Lösung vom ungelösten Bodenkörper unter Umständen, nämlich im Falle einer Filtration, mit grossen Schwierigkeiten verbunden wäre. Daher habe ich mich durchweg der folgenden, zwar weniger genauen, aber um so bequemern Methode bedient: Ich habe in allen Fällen untersucht, ob der Zusatz eines Stoffs zu dem geschmolzenen als Lösungsmittel dienenden Salze dessen Erstarrungspunkt verändert. Ist das letztere der Fall, so muss eine Auflösung stattgefunden haben, bleibt der Schmelzpunkt dagegen unverändert, so ist der zugesetzte Stoff in dem betreffenden Lösungsmittel bei dessen Schmelztemperatur praktisch unlöslich.

Die Bestimmung des Schmelzpunkts und seiner Änderung wurde stets nach der in der vorstehenden Mitteilung verwandten Methode vorgenommen. Der Stoff, dessen Löslichkeit, beziehungsweise Unlöslichkeit festgestellt werden sollte, wurde stets in zwei Portionen nacheinander zugesetzt, und zwar in solchen Mengen, dass die entstehende Lösung bei erfolgter Auflösung mindestens 0·5-norm. hätte sein müssen. Da auf dem registrierenden Papierstreifen eine Schmelzpunktsänderung von

[1]) Vgl. vorstehende Abhandlung.

[2]) Z. T. bereits veröffentlicht im Jahresbericht der Schles. Gesellsch. für Vaterländ. Kultur, Sitzung vom 28. Juni 1911.

1—2° mit einiger Sicherheit abgelesen werden konnte, so konnte eine Löslichkeit von $^1/_{20}$—$^1/_{50}$-norm., je nach der Natur des Lösungsmittels, nach dieser Methode erkannt werden. Meist habe ich jedoch in den Fällen, in denen keine merkliche Löslichkeit gefunden wurde, nachweisen können, dass die Konzentration der gesättigten Lösung weit unterhalb dieser obern Grenze lag. Falls nämlich der Stoff, dessen Löslichkeit untersucht werden sollte, wesentlich schwerer war als das Lösungsmittel, so setzte er sich vollständig ab. Dann ergab eine mittels eines schwer schmelzbaren Glasrohrs entnommene Probe der Schmelze meist auch mit den schärfsten analytischen Reaktionen keine Spur des zugesetzten Stoffs.

Zu den Versuchen dienten bisher die folgenden Stoffe:

a) als Lösungsmittel:

alle in der I. Mitteilung untersuchten Salze, also Natrium- und Kaliumcarbonat, Natriumsulfat, Natrium- und Kaliumchlorid und die Chloride des Calciums, Strontiums und Baryums;

b) als gelöste Stoffe:

die Chloride, Carbonate, Sulfate und Chromate der Alkalien und der Erdalkalien, die Ferrite und Aluminate des Natriums und Kaliums[1]),
die Oxyde des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Baryums;
die Oxyde einiger Schwermetalle, und zwar Zinkoxyd, Nickeloxyd und Kupferoxyd;

ferner:

die Oxyde des dreiwertigen Eisens, Chroms und Mangans;
die Sulfide einiger Schwermetalle, nämlich des Zinks, Nickels und Bleis.

Die Auswahl der als gelöste Stoffe dienenden Stoffe wird durch die Zersetzlichkeit vieler Metallsalze bei hohen Temperaturen beschränkt; ferner konnten nur solche Salze verwendet werden, die mit dem Lösungsmittel nicht unter Bildung einer zersetzlichen Verbindung reagieren. Im allgemeinen wurden die Versuche ebenso wie die Schmelzpunktsbestimmungen im ersten Teil unter ständigem Durchleiten von CO_2 durch die Schmelze angestellt. Der CO_2-Strom wurde besonders

[1]) Diese Salze entstehen beim Glühen der Alkalicarbonate mit Aluminiumoxyd oder Eisenoxyd quantitativ nach der Gleichung, z. B.:

$$Na_2CO_3 + Al_2O_3 = 2\,AlO_2Na + CO_2 \text{ und } Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = 2\,FeO_2Na + CO_2.$$

Die Aluminate sind weisse, die Ferrite graubraune Pulver ohne deutliche Kristallstruktur. Mit Wasser zersetzen sie sich in der Kälte langsam, in der Hitze rasch zu den entsprechenden Hydroxyden. Ihre Darstellung und Hydrolyse wird oder wurde technisch verwertet zur Darstellung von Ätznatron aus Soda (Löwig) und zur Verarbeitung des Bauxits auf reine Tonerde für die Aluminiumfabrikation. (Ost, Lehrb. d. chem. Technologie. S. 107 u. 173. 5. Aufl.)

lebhaft gestaltet, wenn die Löslichkeit oxydabler Stoffe, z. B. der Metallsulfide, untersucht wurde. In diesem Falle gelang es nicht immer, die Bildung von Sulfaten zu verhindern. Es wurden daher nur solche Versuche theoretisch verwertet, bei denen analytisch kein Sulfat nachgewiesen werden konnte.

Bei der Untersuchung der Oxyde der Erdalkalien wurde der zur Rührung der Schmelze benutzte CO_2-Strom durch trockene, CO_2-freie Luft ersetzt.

Bei der Besprechung der Resultate erweist es sich als zweckmässig, zunächst die lösende Kraft der geschmolzenen Alkalisalze zu behandeln (Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2SO_4, KCl, $NaCl$). Denn es ergab sich bemerkenswerter Weise, dass die Löslichkeit der untersuchten Stoffe in diesen Lösungsmitteln sehr einfachen Gesetzen folgt: die löslichen und die praktisch unlöslichen scheiden sich scharf in zwei Gruppen; die untersuchten Stoffe sind entweder sehr leicht oder sehr schwer löslich. Die Sättigungskonzentration der letztern wurde bei meinen Versuchen, bei denen ich wechselnde Mengen des gelösten Stoffs bis zu 1 Mol auf 1000 g Lösungsmittel verwendete, in keinem Falle erreicht. Begrenzte mittlere Löslichkeiten, wie sie z. B. bei den Lösungen von Salzen in Wasser die Regel sind, wurden in keinem Falle beobachtet. Ebenso wurde kein einziger Stoff gefunden, der in einem der untersuchten Lösungsmittel löslich, in einem andern dagegen unlöslich wäre. Während die Löslichkeit in festem Zustande, wie aus den Ergebnissen der I. Abhandlung hervorgeht, in hohem Masse von der chemischen Konstitution der die Lösung bildenden Komponenten abhängt, scheint diese Differenzierung für die schmelzflüssigen Lösungen vollständig zu fehlen. Für diese ist nur die Gruppenzugehörigkeit der Komponenten massgebend.

Es erwiesen sich nämlich als leicht löslich:

die Chloride, Sulfate, Carbonate und Chromate der Alkalien und Erdalkalien, also alle normalen Salze ohne Ausnahme. Auch bei den Lösungen von Schwermetallchloriden in den geschmolzenen Alkalichloriden hat Lorenz bei seinen zahlreichen elektrochemischen Versuchen niemals eine begrenzte mittlere Löslichkeit beobachtet;

als unlöslich erwiesen sich dagegen:

die Aluminate und Ferrite der Alkalien[1]), die Oxyde der Erdalkalien und der Schwermetalle, sowie die Sulfide der Schwermetalle.

---

[1]) Jedoch nur in den gleichionigen Lösungsmitteln, z. B. AlO_2Na unlöslich in $NaCl$ und Na_2CO_3; in den Kaliumsalzen (KCl) tritt offenbar partielle Umsetzung zu Kaliumaluminat und Natriumchlorid ein, wodurch der Schmelzpunkt des KCl herabgedrückt wird.

Es sind also alle diejenigen Stoffe löslich, die in zwei entgegengesetzt geladene beständige Ionen zerfallen können, alle nicht dissociierbaren Verbindungen dagegen sind unlöslich. Ein derartiges einfaches Kriterium für die Löslichkeit ist wohl noch in keinem andern Lösungsmittel gefunden worden. Wahrscheinlich hängt dieser bestimmende Einfluss der Dissociationsfähigkeit mit der Eigendissociation der Lösungsmittel zusammen.

Die einzige Ausnahme von diesem einfachen Gesetz scheinen die Oxyde des Baryums und Strontiums zu machen. Fügt man nämlich zu irgend einem geschmolzenen Alkalisalz festes BaO oder SrO hinzu, so ändert sich der Schmelzpunkt des Lösungsmittels. Gleichzeitig wird die Tiegelwandung (Platin), sowie die Lötstelle des Thermoelementes merklich angegriffen, wie es bei stark alkalischen Schmelzen zu erwarten ist, und es musste von der eingehenden Untersuchung dieser Erscheinungen Abstand genommen werden. Es ist jedoch überaus wahrscheinlich, dass die Einwirkung dieser Oxyde auf die geschmolzenen Alkalisalze nicht in einer einfachen Auflösung besteht, sondern in einer Umsetzung etwa nach der Gleichung:

$$BaO + 2NaCl = BaCl_2 + Na_2O.$$

Ob das entstehende Na_2O als solches, gelöst oder ungelöst, bestehen bleibt oder mit dem stets in geringen Mengen vorhandenen Wasserdampf unter Hydroxydbildung reagiert, habe ich nicht entscheiden können. Die schwächer basischen Oxyde des Calciums und Magnesiums rufen weder eine Auflösung des Platins, noch eine Änderung des Schmelzpunkts hervor, sie verhalten sich in allen Alkalisalzen unlöslich.

Das soeben ausgesprochene Löslichkeitsgesetz, dass nur die aus beständigen Ionen zusammengesetzten Stoffe in den geschmolzenen Salzen leicht löslich sind, bedarf jedoch einer Ergänzung. Die Ausdehnung der Versuche auf die geschmolzenen Erdalkalichloride ($CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$) als Lösungsmittel ergab zwar, dass ebenfalls alle normalen Salze in ihnen leicht löslich, die nicht dissociierbaren Schwermetallsulfide und -oxyde, sowie das Oxyd des Magnesiums unlöslich sind, dass aber in jedem dieser Lösungsmittel das entsprechende Erdalkalioxyd mit normalem Molekulargewicht löslich ist.

Die diesbezüglichen Versuche für CaO in $CaCl_2$, SrO in $SrCl_2$ und BaO in $BaCl_2$ sind in folgender Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Molekulardepression ist für die *Ca*- und *Sr*-Salze konstant und entspricht recht genau dem aus der Schmelzwärme berechneten Werte; für BaO in $BaCl_2$ ist sie in verdünnten Lösungen zu gross

Tabelle 1.

Lösungs-mittel	Gelöste Stoffe	c	Δt	$\Delta t / c$	Mittel	$\Delta t / c$ ber.
$CaCl_2$	CaO	0·55	23	42	39·5	39·4
„	„	1·03	38	37		
$SrCl_2$	SrO	0·25	27	108	107	103
„	„	0·35	39	111		
„	„	0·57	66	116		
„	„	0·81	76	94		
$BaCl_2$	BaO	0·135	22	163		105
„	„	0·26	40	153		
„	„	0·45	55	123		
„	„	0·72	68	95		

und nimmt mit steigender Konzentration ab. Der Gang von $\Delta t / c$ ist aber genau derselbe wie er auch für andere *Ba*-Salze in $BaCl_2$ gefunden wurde. Es besteht also kein Zweifel, dass die Oxyde in den Chloriden mit gleichem Kation löslich sind, und dass ihre Lösungen sich ebenso verhalten wie die Lösungen normaler Salze. Dies ist übrigens schon von Arndt gefunden worden[1]). Doch ist der Befund, dass die Lösungen den gleichen Erstarrungspunkt haben wie die reinen Lösungsmittel, nach meinen Versuchen anscheinend unrichtig. Arndt und Loewenstein[2]) geben die Löslichkeit des CaO in $CaCl_2$ zwischen 862 und 942° zu 162 g = ca. 3 Mole CaO in 1000 g $CaCl_2$ an; da dieser anscheinend zuverlässig bestimmte Wert mit der von Arndt in der ersten Mitteilung gegebenen Zahl für die Löslichkeit des CaO in $CaCl_2$ gar nicht übereinstimmt, so dürften auch die ältern Angaben über die Löslichkeit des SrO in $SrCl_2$ und des BaO in $BaCl_2$ als unsicher anzusehen sein.

Es ist nun weiter die Frage zu erörtern, ob die Erdalkalioxyde sich nur in den gleichionigen Chloriden auflösen, oder ob ihnen auch eine Löslichkeit in den andern geschmolzenen Salzen zukommt. Wie der Versuch (Tabelle 2) zeigt, verursacht der Zusatz von BaO und SrO zu geschmolzenem $CaCl_2$ eine Schmelzpunktserniedrigung, die mehr als doppelt so gross ist wie die theoretische.

Es entstehen also bei der Auflösung eines Mols SrO in $CaCl_2$ mehr als zwei gelöste Molekeln. Dies kann nur durch einen Umsatz nach der Gleichung, z. B.:

$$SrO + CaCl_2 = CaO + SrCl_2$$

erklärt werden, eine Umsetzung, die durch die bekannte stärkere Basi-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 427 (1907).

[2]) Z. f. Elektroch. **15**, 784 (1909).

Tabelle 2.

Lösungsmittel	Gelöste Stoffe	c	Δt	$\Delta t / c$	Mittel	$\Delta t / c$ ber.
$CaCl_2$	SrO	0·125	13	104		
„	„	0·32	32	100	102	39·4
„	„	0·58	59	102		
„	BaO	0·22	23	104	107	39·4
„	„	0·44	49	111		
$SrCl_2$	BaO	0·14	26	186		
„	„	0·255	55	165		103
„	„	0·45	70	156		

zität des Strontium- und Baryumoxyds ohne weiteres plausibel gemacht wird und der Einwirkung dieser Oxyde auf die Alkalisalze entspricht. Da die molekulare Erniedrigung des $SrCl_2$ in $CaCl_2$ nach Tabelle 4 S. 557 $= 54$, die des $CaO = 40$, also ihre Summe gleich 94 ist, so scheint das der obigen Gleichung entsprechende Gleichgewicht in der schmelzflüssigen Lösung vollständig zugunsten der rechten Seite zu liegen. Die Lösung enthält daher kein gelöstes SrO, und die Behauptung, SrO ist in $CaCl_2$ unlöslich, ist durch diesen Versuch zum mindesten nicht widerlegt, allerdings auch noch nicht bewiesen.

Auch bei der Auflösung des BaO in $SrCl_2$ scheint, wie die Grösse der Molekularerniedrigung zeigt, eine entsprechende Umsetzung nach der Gleichung:

$$BaO + SrCl_2 = BaCl_2 + SrO$$

vorzuliegen. Ob die Reaktion ebenfalls vollständig vor sich geht, lässt sich schwer erkennen, da, wie besondere Versuche zeigten, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ feste Lösungen miteinander bilden und daher keine konstanten Molekularerniedrigungen geben.

Wenn die Auflösung der Oxyde in den nicht gleichionigen Chloriden nur auf eine chemische Umsetzung zurückzuführen ist (ähnlich wie die Auflösung des unlöslichen Natriums in Wasser), so ist zu erwarten, dass sie ausbleibt, wenn die chemischen Verwandtschaftskräfte zur Umsetzung mit dem Lösungsmittel nicht ausreichen, wenn also das Lösungsmittel (das Chlorid) das stärker basische Metall enthält als das Oxyd. Es dürften sich also nicht auflösen: CaO in $SrCl_2$ und $BaCl_2$, und SrO in $BaCl_2$. Tatsächlich rief jedoch der Zusatz von SrO zu $BaCl_2$ eine Schmelzpunktserniedrigung hervor. Es ergab sich:

SrO gelöst in $BaCl_2$.

c	Δt	$\Delta t / c$	$\Delta t / c$ ber.
0·17	35	206	109
0·27	53	157	
0·41	63	154	

Die Molekularerniedrigung ist grösser, als sie bei Auflösung einer Molekel zu erwarten ist, wahrscheinlich wieder infolge einer Umsetzung nach der Gleichung:

$$SrO + BaCl_2 = SrCl_2 + BaO.$$

Dass diese Reaktion jetzt, d. h. bei Überschuss von geschmolzenem $BaCl_2$ von links nach rechts verläuft, während sie nach S. 569 bei einem Überschuss von geschmolzenem $SrCl_2$ in entgegengesetztem Sinne verläuft, ist nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten, besonders wenn man berücksichtigt, dass die Affinitäten der Metalle Sr und Ba zu Sauerstoff und Chlor sich wahrscheinlich sehr nahe stehen.

Auch dieser Versuch erweist sich also zur Entscheidung der aufgeworfenen Frage als unzureichend; dagegen konnte sie durch Versuche mit CaO in dem Sinne entschieden werden, dass diesem Stoffe eine Löslichkeit in $SrCl_2$ und $BaCl_2$ nicht zukommt. In Strontiumchlorid erwies sich CaO nämlich als völlig unlöslich; in $BaCl_2$ tritt zwar eine geringe Auflösung von CaO ein, diese ist aber sicherlich durch eine Umsetzung nach der Gleichung:

$$CaO + BaCl_2 = BaO + CaCl_2$$

bedingt; denn sie kann durch den Zusatz von BaO zur schmelzflüssigen Lösung, also durch Verschiebung des Gleichgewichts innerhalb der Lösung, praktisch vollständig aufgehoben werden. Der Beweis wird durch folgende Versuchsreihe erbracht:

Fig. 1.

1. Lösungsmittel $BaCl_2$.

Gelöst BaO Mol in 1000 g $BaCl_2$	Zugesetzt CaO Mol auf 1000 g $BaCl_2$	$\Delta t°$
0	0·14	35
0	0·28	39
0	0·55	39
0·046	0·19	24
0·046	0·32	24
0·10	0·27	10
0·32	0·12	7
0·32	0·34	8

Diese Resultate werden durch nebenstehende Fig. 1 veranschaulicht. Bei wachsendem Zusatz von CaO zu reinem geschmolzenen $BaCl_2$ sinkt der Schmelzpunkt nur bis zu einem konstanten Wert. Gleichzeitig erkennt man mit dem Auge ganz deutlich, dass in der Schmelze ungelöste Partikelchen suspendiert bleiben. Beim Zusatz von CaO zu einer Lösung von BaO in $BaCl_2$ tritt eine kleinere Schmelzpunktserniedrigung

ein, und zwar ist die Abnahme von Δt gegenüber der ersten Versuchsreihe um so grösser, je konzentrierter die Schmelze an BaO ist. Berechnet man aus der Figur ungefähr die Sättigungskonzentrationen an CaO, die diesen konstanten Schmelzpunkten entsprechen, so erhält man die folgende Tabelle, deren Werte naturgemäss nur ganz approximative Gültigkeit beanspruchen.

Löslichkeit von CaO in BaO-haltigen $BaCl_2$-Schmelzen (am Erstarrungspunkt).

$n . BaO$	$n . CaO$
0	0·16
0·045	0·11
0·10	0·045
0·31	0·03

Diese Aussalzung des CaO durch das bei der Umsetzung mit dem Lösungsmittel entstehende BaO ist wohl als Beweis dafür aufzufassen, dass die CaO-Molekeln selbst in geschmolzenem $BaCl_2$ ebenso wie in $SrCl_2$ praktisch unlöslich sind. Bei Berücksichtigung des ganzen Tatsachenmaterials dürfte daher wohl die Vermutung gerechtfertigt erscheinen, dass die Molekeln aller Erdalkalioxyde in schmelzflüssiger Lösung nur dann auftreten können, wenn Lösungsmittel und gelöster Stoff das gleiche Metall enthalten, und dass dies bisher die einzige Ausnahme von dem allgemeinen Löslichkeitsgesetz (S. 567) ist. Ob diese Auflösung der Oxyde auf einer Anlagerung an das Lösungsmittel, d. h. auf der Bildung basischer Salze (z. B. $CaO . CaCl_2$) beruht, dürfte sich ebenso schwer quantitativ feststellen lassen, wie z. B. die Bildung von Hydraten in wässerigen Lösungen.

Auch zur quantitativen Löslichkeitsbestimmung leicht löslicher Salze lässt sich die kryoskopische Methode verwenden, allerdings nur bei solchen, die mit dem Lösungsmittel keine festen Lösungen bilden. Denn beim Auftreten von Mischbarkeit im festen Zustande kann man von einer eigentlichen Löslichkeit nicht sprechen, vielmehr tritt in diesem Falle eine Verteilung des gelösten Stoffs zwischen zwei Phasen ein. Beim Fehlen fester Lösungen hat bekannt-

Fig. 2.

lich das Schmelzdiagramm der Mischungen zweier Stoffe A und B die Form der Fig. 2. Ta und Tb sind die Schmelzpunkte der reinen Stoffe A und B. Aus diesem Diagramm ersieht man, dass der niedriger schmelzende Stoff A am Schmelzpunkt T_b von B in diesem unbegrenzt löslich ist. Die Löslichkeit von B in A dagegen an dessen Schmelzpunkte Ta erhält man als Abszisse des Schnittpunkts einer durch A gezogenen Horizontalen mit der Schmelzpunktskurve. Denn an diesem Punkte ist die flüssige Schmelze im Gleichgewicht mit festem B, also an diesem gesättigt.

Auf diese Weise habe ich die Löslichkeiten mehrerer Salze in einigen Lösungsmitteln aus den in der ersten Abhandlung mitgeteilten Schmelzpunktsbestimmungen ermitteln können und erhielt die folgenden Werte, die, wie gesagt, für den Schmelzpunkt des Lösungsmittels gelten:

Es lösen sich	in 1 g		
	$NaCl$	KCl	Na_2CO_3
Na_2CO_3	8·45 g	7·98 g	
K_2CO_3	9·37 g	3·27 g	10·5 g
Na_2SO_4	19·8 g	8·7 g	

Die erhaltenen Löslichkeiten sind sehr beträchtlich.

Zusammenfassung.

Die Löslichkeit anorganischer Stoffe in den geschmolzenen Alkali- und Erdalkalisalzen folgt einem einfachen Gesetz: Es sind in allen bisher untersuchten Lösungsmitteln alle diejenigen Stoffe leicht löslich, welche in zwei oder mehr entgegengesetzt geladene beständige Ionen zerfallen können, alle nicht ionisierbaren Stoffe sind dagegen praktisch unlöslich, sofern sie nicht mit dem Lösungsmittel sich unter Bildung zweier löslicher Stoffe umsetzen. Eine Ausnahme bilden nur die Oxyde der Erdalkalien, die sich in den gleichionigen Chloriden (z. B. CaO in $CaCl_2$) leicht lösen.

Es wurde die Löslichkeit einiger Salze in verschiedenen andern geschmolzenen Salzen aus dem Schmelzpunktsdiagramm quantitativ bestimmt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.
September 1911.

Photochemische Studien.

IV. Über den photochemischen Temperaturkoeffizienten von Brom.

Von

Joh. Plotnikow.

(Eingegangen am 20. 9. 11.)

Inhalt:

1. Einleitung.

Bei meinen Studien der Oxydation von Jodoform[1]) im Lichte bin ich auf die Tatsache gestossen, dass die Grösse des Temperaturkoeffizienten dieser Lichtreaktion vom Lösungsmittel unabhängig ist und, was noch merkwürdiger, denselben Wert 1·4 besitzt, der von mir auch für die Oxydation von Jodwasserstoff[2]) gefunden worden ist. Auch das Maximum der chemischen Wirkung liegt bei den beiden Reaktionen im Gebiete der blauen Strahlen. Ob diese Maxima vollständig miteinander zusammenfallen oder voneinander differieren, lässt sich auf Grund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse nicht entscheiden. Jedenfalls kann eine Differenz, wenn sie vorliegt, nicht gross sein.

Das führte mich zum Schluss, dass der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktionen eine charakteristische Konstante repräsentiert, die im direkten Zusammenhange mit dem innern Bau, nämlich mit der Konfiguration der Elektronen in dem Atom, das als lichtempfindliche Reaktionskomponente auftritt, stehen muss.

In den erwähnten Beispielen ist die Grösse 1·4 des Temperaturkoeffizienten für die Konfiguration der Elektronen im Jodatom charakteristisch.

Jod gehört zu der siebenten Gruppe des periodischen Systems, und die zwei andern Elemente dieser Gruppe, Brom und Chlor, sind in ihren chemischen Eigenschaften dem Jod weitgehend ähnlich. Die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 357, 385 (1910); 76, 743 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 214 (1907); 64, 215 (1908).

Wahrscheinlichkeit, dass auch die Konfiguration der Elektronen bei diesen Elementen annähernd dieselbe ist, ist gross, und aus diesem Grunde kann man annehmen, dass auch im photochemischen Sinne diese drei Elemente sich gleich verhalten werden. Demzufolge ist zu erwarten, dass alle Reaktionen, die als lichtempfindliche Reaktionskomponente eins von diesen drei Elementen besitzen, für den photochemischen Temperaturkoeffizienten denselben Wert 1·4 ergeben werden.

Es muss aber zugleich betont werden, dass alle diese Überlegungen nur für den flüssigen Zustand ihre Gültigkeit bewahren: im Gas- oder festen Zustande kann der Temperaturkoeffizient einen andern Wert ergeben, und vermutlich einen viel kleinern, besonders im festen Zustande.

Ebenso ist zu erwarten, dass die Maxima der chemischen Wirkung bei diesen Reaktionen in dem Gebiete der blauen Strahlen sich befinden werden. Ob diese Maxima zusammenfallen oder eine geringe Verschiebung in bestimmter Richtung ergeben werden, lässt sich vorläufig nicht voraussehen.

Bruner und Czarnecky[1]) haben den Temperaturkoeffizienten wie auch den Einfluss verschiedener Strahlen auf die Bromierung des Toluols experimentell bestimmt. Sie haben für den Temperaturkoeffizienten der Lichtreaktion den Wert 1·85 gefunden; dieser Wert ist für die Lichtreaktionen zu gross und nähert sich denen für die gewöhnlichen Dunkelreaktionen. Das schien mir im Widerspruche zu den bekannten Tatsachen zu stehen. Aus den Versuchen von Bruner und Lahocinsky[2]) geht aber hervor, dass diese Reaktion einen sehr komplizierten Vorgang darstellt, der von Dunkelreaktionen begleitet wird und gegen verschiedene katalytische Einflüsse sehr empfindlich ist. Dabei besitzen die Dunkelreaktionen einen enorm grossen Temperaturkoeffizienten[3]), dessen Wert von 3·9 bis 5·6 schwankt. Bei der Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Lichtreaktion wurde kein Gebrauch vom dritten Grundgesetze (Additivitätsgesetz) gemacht, und die Geschwindigkeiten der Dunkelvorgänge nicht eliminiert. Somit entspricht der Wert 1·85 des Temperaturkoeffizienten dem im Lichte stattfindenden summarischen Vorgang.

Da der Temperaturkoeffizient der Dunkelvorgänge sehr gross ist, so hat man das Recht, zu erwarten, dass bei richtiger Berechnung der Temperaturkoeffizient der reinen Lichtreaktion viel kleiner ausfallen wird. Man könnte wohl zu dieser Berechnung das vorhandene Versuchs-

[1]) Bull. Acad. de sc. de Cracovie 1910, 516.

[2]) Bull. Acad. de sc. de Cracovic 1907, 560.

[3]) L. Bruner und Dluska, Bull. Acad. de sc. de Cracovie 1907, 707.

material verwenden, aber die grossen Schwankungen der Werte des Temperaturkoeffizienten des Dunkelvorgangs, die fast 44% ausmachen, würden diese Berechnung unsicher machen; überhaupt sind derartige grosse Schwankungen bei der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten bei den vorhandenen modernen Hilfsmitteln der Versuchstechnik unzulässig. Deshalb schien es mir am einfachsten, die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten an irgendwelchen Reaktionen der Bromeinwirkung von neuem auszuführen.

Zu diesem Zwecke habe ich die Reaktionen der Bromaddition an Zimtsäure und der Bromsubstitution in Benzol gewählt, und in dem nächsten Kapitel befindet sich die Beschreibung der Versuche und der erhaltenen Resultate. Was die Wirkung verschiedener Strahlen auf diese Reaktionen anbetrifft, so wird diese Frage das Thema einer besondern Abhandlung bilden.

2. Experimentelle Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Die Versuche wurden auf die übliche Weise in dem Plotnikowschen Lichtthermostaten 1 ausgeführt. Die ausführliche Beschreibung sowohl des Apparats wie auch der Versuchsmethode findet der Leser in meinem vor kurzem erschienenen Buche: „Photochemische Versuchstechnik"[1]. Hier seien nur einige Worte über die Herstellung des Reaktionsgemisches gesagt. Alle Präparate: reines thiophenfreies Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Zimtsäure, wurden von Kahlbaum bezogen und direkt für die Versuche verwendet. Das Lösen des Broms geschah auf einfache Weise, indem man eine offene Bromflasche schräg über die Zimtsäurelösung hielt; die schweren Bromdämpfe sinken zur Oberfläche nieder und lösen sich beim Schütteln in der Flüssigkeit auf. Diese Manipulation wurde im Dunkeln und kurz vor dem Beginn des Versuchs vorgenommen. Die Bestimmung der Bromkonzentration geschah auf die bekannte Weise durch Titration des Jods, das aus Jodkalium beim Schütteln mit der Bromlösung erhalten wird, mit $^1/_{200}$-norm. Thiosulfatlösung. Die Zimtsäure war im Überschuss. Der zeitliche Verlauf der Reaktion wurde durch die Bestimmung der Änderung der Bromkonzentration in bestimmten Zeitintervallen verfolgt. Zur Titration wurden meistens 10 ccm der Bromlösung verwendet. Als Lichtquelle diente die Uviollampe und als Lichtfilter und Zirkulationsflüssigkeit reines Wasser.

Zum Schlusse seien noch einige Worte über die Berechnungsmethode der Versuche gesagt. Diese Reaktion ist im ruhigen Medium

[1]) J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1912.

eine räumlich fortschreitende (siehe darüber letzte Abhandlung)[1]). In unserm Falle werden die Konzentrationsunterschiede durch das Rühren ausgeglichen; dadurch wird der einfache Reaktionsverlauf gestört und dessen Berechnung sehr kompliziert gestaltet. Es ist mir noch nicht gelungen, die Reaktionsgleichungen für derartige Fälle von dem eben erwähnten Standpunkte abzuleiten, und deshalb habe ich folgende graphische Methode zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten verwendet. Die zu vergleichenden Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen und sonst gleichen Versuchsbedingungen, wie Anfangskonzentration, Lösungsmittel, Lichtintensität, ausgeführt. Der Reaktionsverlauf (Änderung der Konzentration mit der Zeit) der beiden Versuche wurde im grossen Massstabe auf ein Millimeterpapier aufgetragen und für eine Reihe beliebig gewählter Konzentrationen die entsprechenden Zeitintervalle, vom Beginn der Reaktion bestimmt, ermittelt. Die Zeiten verhalten sich umgekehrt proportional den Geschwindigkeiten, und da alle Versuchsbedingungen, ausser der Temperatur, bei den beiden Versuchen dieselben sind, so ist das Verhältnis der Zeiten für eine und dieselbe Konzentration dem Temperaturkoeffizienten für das gegebene Temperaturintervall gleich. Auf diese Weise werden die Temperaturkoeffizienten für die ganze Konzentrationsreihe ermittelt und aus dem Mittelwert der gewöhnliche Temperaturkoeffizient pro 10° berechnet. Diese graphische Methode ist etwas langwierig, aber in den Fällen, wo man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht exakt bestimmen kann, sehr brauchbar.

In den Tabellen 1 bis 10 sind die erhaltenen Resultate angegeben. Die Bedeutung der Buchstaben bei denselben ist die folgende:

T = die Temperatur in Graden C.
(Br) = die Konzentration von Br pro Liter.
t' = die Zeit in Minuten.

1. Einwirkung des Broms auf die Zimtsäure im Tetrachlorkohlenstoff.
Zimtsäure $^1/_{20}$-norm.

Tabelle 1. $T = 19°$:

t'	$(Br) . 10^{-7}$
0	27 840
3·0	20 880
4·0	18 922
7·5	13 485
10·5	10 440
16·0	6 525
25·0	3 480

Tabelle 2. $T = 1·5°$.

t'	$(Br) . 10^{-7}$
0	27 840
7·0	19 575
17·0	12 615
24·0	8 700

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 293 (1911).

Die Reaktion verlief ohne Nachwirkung: Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Tetrachlorkohlenstoff selbst ist gering im Verhältnis zu der Einwirkung auf Zimtsäure. Im Dunkeln verändert sich die Konzentration des Broms in 100 Minuten bei 19° von 27840.10^{-7} bis zu 27405.10^{-7}. Mit andern Worten gesagt, ist die Dunkelgeschwindigkeit so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. In der Tabelle 3 sind die auf die oben beschriebene Weise berechneten Temperaturkoeffizienten dieser Reaktion angegeben.

Tabelle 3.

$(Br).10^{-7}$	t_1	t_3	t_3/t_1
27 840	0	0	—
25 000	1·10	2·00	1·82
22 500	2·20	4·10	1·87
20 000	3·50	6·20	1·77
17 500	4·90	9·00	1·84
15 000	6·50	12·00	1·84
12 500	8·50	16·00	1·88
		Mittel	1·84

Daraus lässt sich der Temperaturkoeffizient pro 10° gleich:

1·41

berechnen.

2. Einwirkung des Broms auf das reine Benzol.

Tabelle 4.

$T = 19°$.

t'	$(Br).10^{-7}$
0	26 535
3·0	23 490
5·0	21 315
9·0	17 400
12·5	13 485

Tabelle 5.

$T = 6°$.

t'	$(Br).10^{-7}$
0	26 535
5·0	23 490
7·5	21 750
10·0	20 027
14·0	17 400

Die Reaktion ergab keine Nachwirkung.

Im Dunkeln blieb die Bromlösung während 24 Stunden ohne Veränderung. In der Tabelle 6 sind die berechneten Werte für den Temperaturkoeffizienten angeführt.

Tabelle 6.

$(Br).10^{-7}$	t_4	t_5	t_5/t_4
26 535	0	0	—
25 000	1·55	2·45	1·58
22 500	4·00	6·20	1·55
20 000	6·50	10·00	1·53
18 750	7·70	12·00	1·55
17 500	9·00	13·70	1·52
		Mittel	1·55

Daraus lässt sich der Temperaturkoeffizient pro 10° zu:

1·40

berechnen.

3. Einwirkung des Broms auf die Zimtsäure in Benzol.

Zimtsäure $^1/_{20}$-norm. Lichtquelle—Uviollampe.

Tabelle 7.

$T = 19°$.

t'	$(Br) . 10^{-7}$
0	22 185
1·6	15 225
2·3	13 050
3·0	10 875
5·0	6 525

Tabelle 8.

$T = 6°$.

t'	$(Br) . 10^{-7}$
0	22 185
4·0	11 745
6·0	8 700
9·0	5 003

Die Reaktion ergibt keine Nachwirkung.

Im Dunkeln erleidet dieses Reaktionsgemisch folgende Veränderungen: Anfangskonzentration $25230 . 10^{-7}$-norm. — nach 1 Stunde — $25230 . 10^{-7}$-norm. (keine Veränderung), nach 24 Stunden $22185 . 10^{-7}$-norm. Also die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion im Verhältnis zu der Lichtreaktion ist so gering, dass sie ganz vernachlässigt werden kann. In der Tabelle 9 sind die berechneten Werte für den Temperaturkoeffizienten angegeben.

Tabelle 9.

$(Br) . 10^{-7}$	t_7	t_8	t_8/t_7
22 185	0	0	—
17 500	0·95	1·45	1·52
15 000	1·65	2·50	1·51
12 500	2·45	3·60	1·48
10 000	3·40	5·05	1·49
7 500	4·60	6·85	1·49
		Mittel	1·50

Daraus folgt der Temperaturkoeffizient pro 10° gleich:

1·37.

In der Tabelle 10 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt, und daraus ergibt sich der photochemische Temperaturkoeffizient des Broms gleich 1·39 oder rund 1·4.

Für Jod aus der Oxydation von Jodwasserstoff wurde er gleich 1·39, und aus der Oxydation von Jodoform 1·42, also im Mittel rund auch 1·4 gefunden.

Tabelle 10.

Reaktionsgemisch	Temperatur-intervall	Temperaturkoeffizient pro 10°
$^1/_{20}$-norm. Zimtsäure + 0·002784-norm. Brom in Tetrachlorkohlenstoff	19 — 1·5°	1·41
$^1/_{20}$-norm. Zimtsäure + 0·0022185-norm. Brom in Benzol	19 — 6°	1·37
Reines Benzol + 0·0026535-norm. Brom	19 — 6°	1·40
		Mittel 1·39

Die oben ausgesprochene Meinung hat also eine experimentelle Stütze erhalten. Es wäre eine weitere Prüfung an verschiedenen Reaktionen, wie für Brom, so auch für Chlor sehr erwünscht. Bisher wurde auf die Bestimmung der Grösse des Temperaturkoeffizienten der Lichtreaktionen kein grosses Gewicht gelegt, und deshalb wurde sie nicht immer mit genügender Sorgfalt ausgeführt.

3. Allgemeine Betrachtungen über den photochemischen Temperaturkoeffizienten.

Die Versuche haben für den photochemischen Temperaturkoeffizienten des Broms denselben Wert 1·4, der früher für das Jod gefunden wurde, ergeben. Dadurch erhält die oben ausgesprochene Vermutung eine Stütze. Die in den „Photochemischen Tabellen" meines Buches[1]) gegebene Zusammenstellung der bekannten Temperaturkoeffizienten muss jetzt durch die eben erhaltenen Werte ergänzt werden. Bei der Betrachtung dieser Tabelle fällt sofort ins Auge, dass die ganze Reihe in drei Gruppen geteilt werden kann. Zu der ersten Gruppe gehören die Lichtreaktionen mit dem Temperaturkoeffizienten $1{\cdot}04 \pm 0{\cdot}03$, zu der zweiten, die mit dem Werte $1{\cdot}20 \pm 0{\cdot}03$ und zu der dritten mit dem Werte $1{\cdot}39 \pm 0{\cdot}03$.

In der Tabelle 11 sind diese Gruppen zusammengestellt. Wie zu ersehen, sind die Abweichungen der Werte der einzelnen Glieder der Gruppe von dem angegebenen Mittelwert keineswegs gross und liegen in den Grenzen der möglichen Versuchsfehler. Somit ist diese sonderbare Gruppierung wohl kaum einem Zufall zuzuschreiben, sie kann vielmehr als ein Fingerzeichen für die Existenz einer Gesetzmässigkeit gelten, die ein Licht über die möglichen Konfigurationen der Elektronen, die der chemischen Einwirkung des Lichts zugänglich sind, werfen kann.

[1]) Loc. cit.

Es scheinen drei Arten von Elektronenkonfigurationen zu existieren, für die die angegebenen Werte der Temperaturkoeffizienten massgebend sind.

Es hat keinen Zweck, weitere Vermutungen und theoretische Spekulationen darüber anzustellen; nur die weitern Versuche und zahlreiches Tatsachenmaterial können hier eine Aufklärung bringen.

Tabelle 11.

Zusammenstellung der Temperaturkoeffizienten.

Reaktion	Autor	Temperaturintervall	Temperaturkoeffizient pro 10°
	Erste Gruppe.		
Bromsilbergelatine (fest)	*Lumière*	von — 190 bis 20°	1·03
	Schellen	„ — 32 „ 90	1·00
Oxalsäure + $FeCl_3$ (wässr. Lös.)	*Lemoine*	„ + 3 „ 44	1·02
Oxalsäure + Uransalz (wässr. Lös.)	*Bruner* u. *Kozak*	„ + 4 „ 80	1·00
Chininsulfat + CrO_3 („ „)	*Goldberg*	„ + 20 „ 70	1·04
Cyanin + O_2 (Kollodiumhäutchen)	*Svezov*	„ + 20 „ 80	1·06
Pinachrom + O_2 („)			1·07
Pinaverdol + O_2 („)			1·07
Pinacyanol + O_2 („)			1·04
Wasserdampfzersetzung (gasf.)	*Andrejeff*	·	1·08
		Mittel	1·04 ± 0·0[illegible]
	Zweite Gruppe.		
Ozonzersetzung + Cl_2 (als Katal.) (gasf.)	*Weigert*	von + 15 bis 25°	1·17
Oxalsäure + $HgCl_2$ (wässer. Lös.)	*Eder-Valenta*	„ ± 0 „ 80	1·19
$2SO_2 + O_2$ (gasf.)	*Coehn-Becker*	„ + 50 „ 160	1·20
Anthrazen ⇄ Dianthrazen (organ. Lös.)	*Luther-Weigert*	„ + 154 „ 167	1·21
$H_2 + Cl_2$ (gasf.)	*Bevan*	„ + 11 „ 60	1·21
		Mittel	1·20 ± 0[illegible]
	Dritte Gruppe.		
Styrol → Metastyrol (fest)	*Lemoine*	von + 3 bis 35°	1·34
$2HJ + O$ (wässer. Lös.)	*Plotnikow*	„ + 5 „ 50	1·39
Br_2 + Zimtsäure in Benzol	*Plotnikow*	„ + 6 „ 19	1·37
Br_2 + Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff		„ + 1·5 „ 19	1·41
Br_2 + Benzol		„ + 6 „ 19	1·40
Jodoform + O_2 in Benzol	*Plotnikow*	„ + 3 „ 51	1·42
Jodoform + O_2 in Alkohol			1·42
		Mittel	1·39 ± 0·0[illegible]

Literatur zu dieser Tabelle 11.

Lumière, Compt. rend. **128**, 359 (1898).

Schellen, vgl. Precht. Arch. f. wiss. Phot. **1**, 58 (1900).

Lemoine, Ann. Chim. Phys. **6**, 448 (1855).

Bruner, L., u. Kozak, J., Z. f. Elektroch. **17**, 354 (1911).

Goldberg, E., Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 61 (1906).

Svezov, B., Journ. russ. phys.-chem. Ges. **6**, **1** (1910).
Andrejeff, J., Ber. d. Polytechn. Petersb. XV (1911).
Weigert, F., Z. f. Elektroch. **14**, 591 (1908).
Eder-Valenta, Beiträge zur Photochemie II, 11 (1904).
Coehn, A., u. Becker, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 88 (1909).
Luther, R., u. Weigert, F., Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 319 (1905).
Bevan, Proc. Camb. Phil. Soc. **12**, 398 (1904).
Lemoine, Compt. rend. **129**, 717 (1899).
Plotnikow, J., Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 214 (1907); **64**, 215 (1908).
Plotnikow, J., Zeitschr. f. physik. Chemie, diese Abhandlung.
Plotnikow, J., Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 357 u. 385 (1910); **76**, 743 (1911).

Anmerkung: Die Abhandlung von Andrejeff ist während der Korrektur in meine Hände gelangt. Die mittlern Geschwindigkeiten sind bei ihm die folgenden: Erste Serie: 131° — 0·58; 191° — 1·01; 228° — 1·25; zweite Serie: 130° — 0·96; 194 1·65. Daraus lassen sich die T. K. nach der logarithmischen Formel gleich 1·097; 1·060: 1·088 berechnen. Der Mittelwert wird somit gleich 1·081 sein.

4. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Es wurden die Temperaturkoeffizienten der folgenden Lichtreaktionen: Brom + Zimtsäure in Benzol als Lösungsmittel, Brom + Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel und Benzol + Brom experimentell bestimmt und für dieselben folgende Werte 1·37; 1·41; 1·40 erhalten. Daraus ergibt sich der Mittelwert für den photochemischen Temperaturkoeffizienten des Broms, ebenso wie für Jod, gleich 1·4.

2. Es wurde gezeigt, dass die bisher bekannten Werte der Temperaturkoeffizienten verschiedener Lichtreaktionen sich in drei Gruppen teilen lassen. Für die erste Gruppe wurde der Mittelwert des Temperaturkoeffizienten gleich $1·04 + 0·03$, für die zweite $1·20 + 0·03$ und für die dritte $1·39 \pm 0·03$ gefunden.

3. Es wurde auf die Bedeutung der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Lichtreaktionen und auf ihren Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration im Atom hingewiesen.

Moskau, Organ. Laboratorium der Universität,
den 10. September 1911.

Das Eisen im Blute.

Von

H. W. Fischer und E. Brieger.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 8. 11.)

Einleitung.

1. Bei Versuchen über die Gegenmittelwirkung des Eisenhydroxyds gegen die Arsenikalien lernte der eine von uns gewisse Mittel kennen, welche es erlauben, innerhalb gewisser Grenzen die Festigkeit der komplexen Bindung, in der sich das Eisenhydroxyd befindet, und damit seine Reaktionsfähigkeit nach Belieben zu regulieren. Wie sich nun gezeigt hat, gehören zu dieser Art von Systemen gewisse Gebilde, die sich in physikalisch-chemischer Hinsicht der wichtigsten organischen Komplexverbindung des Eisens, dem Hämoglobin, überraschend ähnlich zeigen. So ist denn im folgenden der Versuch unternommen worden, durch systematische Variation der Eigenschaften solcher immerhin relativ einfacher Systeme in die zurzeit noch ganz rätselhafte Chemie des Eisens im Hämoglobin einzudringen.

Freilich mag hier noch gleich betont werden, dass wir natürlich keinen strengen Beweis dafür erbringen können, dass die von uns benutzten Eisenpräparate wirklich dem Hämoglobin analog sind. Wir können das bloss mehr oder weniger wahrscheinlich machen. Denn unsere Methodik gründet sich auf den — in allgemeinster Fassung logisch recht bedenklichen — Satz, dass ähnliche Erscheinungen ähnliche Ursachen haben müssen. Wenn aber der Leser zu der Ansicht kommen sollte, dass wir mit unserm Nachweis gescheitert sind, so hoffen wir selbst dann noch, die Veröffentlichung der Versuche damit entschuldigen zu können, dass wir eine ganze Anzahl teils schwer zugänglicher, teils mehr oder weniger unbekannter Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff und Schwefel dem Experimente leichter zugänglich gemacht haben.

Dass das Eisen für höhere Organismen ein ganz unentbehrlicher Stoff ist, ist sicher.

Es gibt keine eisenfreien roten Blutkörperchen! Wir wissen weiter

mit Sicherheit, dass, wenn es auch eisenfreie Stoffe geben mag, die Sauerstoff speichern oder übertragen können, doch diese organischen Komplexe im Sauerstoffhaushalt des Organismus eine sehr wichtige Rolle spielen. Aber selbst bei der am besten bekannten dieser Komplexverbindungen, dem Hämoglobin, sind wir doch nur sehr mangelhaft darüber unterrichtet, welche von seinen Eigenschaften auf die Rechnung des Eisens, und welche auf die des organischen Komplexes zu setzen sind.

Hämoglobin enthält zunächst stets Eisen. Ob nun der Eisengehalt konstant ist (Brücke in Tigerstedts Handbuch d. physiol. Methodik) oder nach der Herstellung variiert (Bohr in Nagels Handb. d. Physiol.), ist wohl nicht ganz sicher entschieden. Dieses Eisen gibt aber keine der Ionenreaktionen des Eisens mehr, wenn man nicht dazu die Reaktionen des Hämoglobins mit Schwefelammonium, auf die wir im dritten Teil dieser Arbeit kommen werden, rechnen will. Mit dem Eisengehalt hängt die wichtigste Fähigkeit des Hämoglobins, nämlich sein Sauerstoffbindungsvermögen, zweifellos zusammen, denn sie geht den Spaltungsprodukten (Hämatoporphyrin) verloren, sobald ihnen das Eisen entzogen wird. Diese Fähigkeit, Gase (Sauerstoff, Kohlenoxyd oder auch Kohlensäure) in grossen Mengen aufnehmen zu können, ist überhaupt für das Hämoglobin charakteristisch. Die aufgenommene Menge des Gases ist dabei eine stetige Funktion seines Partialdrucks und strebt asymptotisch einem Grenzwerte zu. Die diesem Grenzwerte entsprechende Menge des aufgenommenen Gases steht in keinem einfachen rationellen Verhältnisse zu der des Eisens und variiert übrigens je nach der Methode, nach der man das Hämoglobin dargestellt hat (Bohr). Sie liegt für Sauerstoff stets über 1·5 Atomen, aber stets unter 2 Atomen O pro Atom Eisen. In Gasgemischen entspricht die Löslichkeit der drei Gase ihrem Partialdrucke, nur setzt CO_2 die Löslichkeit des O_2 herab (worauf wir später zurückkommen werden). Durch Umwandlung (Methämoglobin) oder Spaltung (Hämochromogen) scheint aber der Sauerstoff in eine festere Bindung überzutreten, so dass er sich nicht mehr auspumpen lässt.

2. Einen gewissen Einblick in den chemischen Charakter einer Substanz kann man auch aus den Vergiftungserscheinungen gewinnen. Beim Hämoglobin ist es nun aber oft ausserordentlich schwer, zu entscheiden, welche Gifte am Eisen, und welche an dem organischen Teil des Komplexes angreifen. So z. B. rufen gewisse Gifte Hämatinbildung hervor, d. h. spalten das Globin aus dem Hämoglobin ab und sind so Hämoglobingifte, ohne Eisengifte zu sein.

3. ist Hämoglobin auch in optischer Beziehung eine ausserordent-

lich interessante Substanz. Arterielles Blut ist bei nicht gar zu niedriger Konzentration spektral rein rot, d. h. die Lösung lässt dann nur ein enges Spektralgebiet in Rot durch. Daraus folgt, dass das komplexe Eisen entweder gleichfalls rot oder farblos ist.

Die charakteristischen Streifen gehören aber wahrscheinlich grösstenteils dem organischen Farbstoffkomplex an, da sie sich — wenn auch schwächer und verschoben — noch beim Porphyrin finden. Hierbei bleibt freilich die Frage offen, ob die Porphyrinpräparate wirklich absolut eisenfrei gewesen sind. Es treten aber unter Umständen Streifen auf, die nicht zum Porphyrin gehören können, z. B. die rotorange Schwefelbande.

So würde sich denn der Plan einer solchen Untersuchung folgendermassen gliedern: 1. Unter welchen Umständen können Eisenpräparate grosse Mengen von Sauerstoff in loser Bindung aufnehmen? (Das Kohlenoxyd können wir aus experimentellen Gründen hier nicht untersuchen.)

Der zweite Teil müsste sich dann wesentlich damit beschäftigen, durch Vergiftungsversuche in den allgemeinen Chemismus des Systems einen Einblick zu gewinnen, während sich der dritte mit der Untersuchung der spektralen Absorption von Eisenpräparaten, besonders den Streifen, beschäftigen wird.

In den letzten zwei Jahren haben wir diese drei Fragen bearbeitet und hoffen, auch über die beiden letzten bald berichten zu können.

Teil I. Das Eisen und der Sauerstoff.

a) Versuchsmethodik.

Zunächst fragt es sich also: Unter welchen Umständen entstehen aus Sauerstoff, Eisen und gewissen andern organischen Stoffen dem Hämoglobin ähnliche Produkte? Nun ist ja von vornherein zu erwarten, dass unsere Eisenpräparate bestenfalls viel schlechter sein werden wie Hämoglobin. Da liegt nun der Gedanke sehr nahe, die Unzulänglichkeit der Eisenpräparate dadurch zu korrigieren, dass man den Sauerstoff unter sehr hohem Druck anwendet. Als bequemster Weg dazu erschien uns die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd, das man ja theoretisch als Sauerstoff unter hohem Druck auffassen kann[1]). Ausserdem verhält sich eine Lösung, in der sich Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, tatsächlich wie eine Lösung, in die Sauerstoff unter hohem Druck hineingepresst worden ist; denn wie die Versuche zeigen, muss sie sehr erheblich über-

[1]) Da uns eine Kohlenoxydverbindung von ähnlichen Eigenschaften fehlt, konnten wir dieses nicht in den Kreis unserer Versuche ziehen.

sättigt sein, ehe sich Gasblasen bilden. 10 ccm einer solchen Lösung, in der sich Wasserstoffsuperoxyd zersetzt hat, enthalten in der Regel etwa 3 ccm Sauerstoff. Das entspricht einem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase von etwa 10 Atm.

Nun haben die Eisenpräparate, mit denen wir im folgenden gearbeitet haben, die Eigenschaft, nicht nur in fast neutraler Lösung (wie man theoretisch erwarten sollte), sondern auffallenderweise auch in stark sauerer oder alkalischer die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu beschleunigen. Nämlich da das Eisenhydroxyd begreiflicherweise nicht auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirken kann, wenn sich dieses nicht in seiner molekularen Wirkungssphäre befindet, so folgt, dass am Neutralitätspunkt eine Zone der optimalen Wirksamkeit liegen muss. Um uns eine einfache Vorstellung über diese Kolloidreaktion machen zu können, benutzen wir wie gewöhnlich das Bild einer Hydrolyse: die schwache Base (das Eisenhydroxyd) bildet mit der schwachen Säure (dem Wasserstoffsuperoxyd) eine (Adsorptions-)Verbindung, die ihrerseits weiter zerfällt. Diese Verbindung kann nur dann entstehen, wenn die Lösung neutral ist. Eine anwesende starke Säure (bzw. Base) müsste sich ja fast restlos der schwachen Base, bzw. Säure bemächtigen. Daraus, dass sich Eisen nicht so verhält, folgt schon, dass hier auch noch andere Katalysatoren wie nur das Hydroxyd vorkommen müssen.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit haben wir als quantitative Methode benutzt, d. h. daraus durch systematische Aufnahme von Kurvensystemen Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Beschleuniger gezogen. Dazu haben wir das Volumen des entwickelten Sauerstoffs gemessen. Es ist uns wohl bekannt, dass diese Methode schlechter ist wie die Titration mit Kaliumpermanganat. Da nun aber gerade bei dem wichtigsten unserer Versuche, den in alkalischer „stark geschützter“ Lösung sich die Titrationsmethode deswegen nicht anwenden lässt, weil der Schutz, das Glycerin, ja auch oxydiert wird durch das Permanganat, so haben wir auch bei sauren Lösungen, deren starker Chlorgehalt ohnehin für die Titration ungünstig ist, der Vergleichbarkeit wegen die volumetrische Methode verwandt. Ja, wir durften sogar nicht einmal — aus den auf S. 584 auseinander gesetzten Gründen — den in übersättigter Lösung befindlichen Sauerstoff durch Schütteln entfernen. Schütteln ist hier nichts weiter wie eine Art Auspumpen, da die Flüssigkeit dabei in innige Berührung mit einer Phase, in der der Sauerstoff in viel geringerer Konzentration vorhanden ist, kommt. Dadurch werden z. B. gewisse unbeständige Verbindungen, die wir später näher kennen lernen werden, augenblicklich zerstört. Trotz dieser

ungünstigen Umstände lassen sich die Versuche immerhin mit erträglicher Genauigkeit reproduzieren, denn die gelöste Sauerstoffmenge ist glücklicherweise meistens ziemlich konstant, und, wenn nicht gerade besondere Umstände vorliegen, nur etwa 10 % der überhaupt entwickelten. Gegen grössere Unregelmässigkeiten, die doch von Zeit zu Zeit vorkommen, haben wir uns dadurch geschützt, dass wir am Ende des Versuchs umschüttelten und auch, wenn möglich, die Menge des unzersetzten Wasserstoffsuperoxyds durch Titration bestimmten. Der niedrigen Genauigkeit entsprechend, befinden sich die Reaktionsgefässe nicht in einem Thermostaten, sondern die Versuche, die wir zu vergleichen beabsichtigten, wurden gleichzeitig vorgenommen und die Serien durch Nullversuche aneinander geschlossen. Vor erheblichen plötzlichen Schwankungen der Temperatur war der Arbeitsraum schon durch seine Lage geschützt.

Glücklicherweise wird die Deutung der nach dieser Methode — die trotz ihrer Unzulänglichkeit nach unserm Ermessen leider die einzig mögliche ist — erhaltenen Resultate dadurch sehr erleichtert, dass die verschiedenen Wertigkeitsstufen des Eisens an ihren schönen intensiven Färbungen leicht zu erkennen sind. Wir werden im Laufe der Versuche, rote, gelbe, grüne und violette, farblose und schwarze auftauchen und verschwinden sehen. Deswegen empfiehlt es sich, mit möglichst farblosen Eisenlösungen zu arbeiten.

Diese kann man leicht auf folgendem Wege herstellen. Löst man 100 g sublimiertes Kahlbaumsches Eisenchlorid — dieses haben wir stets zu unsern Versuchen verwandt — in einem Liter Wasser auf, so erhält man eine tief rotbraune Flüssigkeit, in der man Farbreaktionen schwerlich erkennen könnte. Kocht man die Lösung vielleicht 10 Stunden lang unter Rückflusskühlung, so spaltet sie „gelbes Kolloid" ab[1]). Dieses kann man dann durch Baryumsulfat niederreissen und durch Filtrieren in der Hitze! entfernen. Nach dem Erkalten ist die Lösung dann nur noch schwach (etwa messing) gelb. Sie enthält dann nur wenig Kolloidpartikel mehr. Auch das ist für die Versuche günstig, denn bei gewissen Reaktionen könnten solche Partikelchen leicht „Kerne" für die Bildung von altem Kolloid abgeben.

b) Versuche mit sauren Präparaten.

Wir beginnen mit den in saurer Lösung angestellten Versuchen, weil das System hier durch die Anwesenheit des Schutzes noch nicht

[1]) Vgl. H. W. Fischer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **66**, 37 (1910).

kompliziert ist. Die Kurven des ersten Blattes zeigen, dass auch so schon die Verhältnisse recht verwickelt sind.

Das erste Blatt zeigt sechs Kurven. Sechs Erlenmeyer enthalten je 20 ccm Flüssigkeit und 2 ccm vierfach verdünntes Perhydrol „Merck“. Diese Flüssigkeit ist bei 1 reines Wasser, bei 2 eine 0·075, bei 3 0·15, bei 4 0·3, bei 5 0·75 und bei 6 1·5 *Cl* norm. Eisenchloridlösung. 1 zersetzt natürlich gar kein Wasserstoffsuperoxyd. Bei den übrigen aber ist die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht so sehr verschieden, wie man es bei einer Steigerung der Konzentration des Beschleunigers auf das 20fache erwarten sollte. Im Gegenteil zeigt sich, dass die Lösung um so langsamer Sauerstoff entwickelt, je mehr Beschleuniger sie enthält. Die optimale Konzentration des Beschleunigers muss also bei ziemlich niedrigen Konzentrationen liegen. Das zeigt auch das folgende Blatt, wo die Konzentrationen der sechs Eisenlösungen zwischen 1·5 . 10^1 und 1·5 . 10^{-5} liegen[1]). (Vgl. Tabelle 1.)

Fig. 1.

Diese Kurven zeigen, dass bei grosser Verdünnung die in der Zeiteinheit entwickelten Mengen Sauerstoff tatsächlich mit der Konzentra-

[1]) Um den Text nicht zu sehr zu zerreissen, sind die Angaben über experimentelles Detail und die Zahlen am Schluss der Arbeit in Tabellenform zusammengestellt.

Fig. 2 [1]).

tion des Eisenchlorids anwachsen, bei der 0·15fach normalen Lösung ein Maximum erreichen und dann wieder fallen. Zu den Versuchen mag noch folgendes bemerkt werden: dass die Kurven im Anfange so flach verlaufen, eine „Induktionszeit" durchmachen, liegt daran, dass die Lösungen sich zuerst mit Sauerstoff übersättigen müssen, ehe es zur Blasenbildung kommen kann, was bei schlecht beschleunigenden Lösungen ziemlich lange dauern kann. Die beim Umschütteln abgegebene Sauerstoffmenge ist bei allen Versuchen ziemlich gleich gross, sie erreicht nur bei der 1·5-norm. Lösung zufällig einen ganz abnorm hohen Wert. Trotzdem hat die 1·5-norm. Lösung doch noch erheblich weniger Wasserstoffsuperoxyd zerstört wie bei 0·15-norm., so dass an der Existenz eines ausgeprägten Optimums nicht zu zweifeln ist. Man denkt natürlich hier an ein Gift, das in steigendem Masse den Beschleuniger lähmt.

[1]) Vgl. Tabelle 2 und 2a.

Nun ist das einzige Gift, was unter den Umständen ernstlich in Betracht kommt, die durch Hydrolyse des Eisenchlorids entstandene Salzsäure. Diese kann aber nur so wirken, dass sie die katalysierende Verbindung in eine nicht katalysierende überführt, d. h. der Beschleuniger müsste nach der „Vergiftungstheorie" irgend ein Hydrolysationsprodukt des dreiwertigen oder zweiwertigen Eisens sein.

Diese Annahme scheint auf den ersten Blick alles zu erklären: das Optimum liegt bei einer ziemlich niedrigen Konzentration, und bekanntlich ist ja in verdünnten Lösungen der Betrag der Hydrolyse gross, weiter tritt in der Massenwirkungsgleichung die Konzentration der Salzsäure als Potenz auf usw. Freilich müsste dazu das Hydrolysationsgleichgewicht sich mit ziemlicher Geschwindigkeit einstellen. Das tut es nun aber, wie der eine von uns vor längerer Zeit nachgewiesen hat, bei so niedriger Temperatur nicht[1]). Der Punkt bedarf also weiterer Aufklärung. Wenn der Beschleuniger wirklich ein Hydrolysationsprodukt ist, so müsste ich die Katalyse dadurch verbessern können, dass ich den Betrag der hydrolytischen Spaltung (d. h. die Konzentration des Beschleunigers) durch irgend ein Mittel erhöhe. Z. B. könnte ich die Lösung kochen, dann wird sie weitgehend aufgespalten und bleibt auch in der Kälte hochgradig hydrolysiert. Eine gekochte Lösung müsste danach also besser beschleunigen, wie eine ungekochte (vgl. Tabelle 2a).

Der Versuch ergibt aber genau das Gegenteil. Von den gekochten Lösungen beschleunigt nur noch die 1·5-norm. gut, alle andern sind durch das Kochen fast vollständig getötet worden. Dass die 1·5-norm. durch das Kochen nicht weiter geschädigt wird, ist selbstverständlich, denn sie ist ja schon vorher (zu Reinigungszwecken, vgl. S. 586) 10 Stunden lang gekocht und nicht verdünnt worden. Ebenso genügt ein Blick auf die gekochten Lösungen, um zu erkennen, wie sehr sie durch das Kochen verändert worden sind: ihr Eisen ist grossenteils als „gelbes" oder „rotbraunes" Kolloid ausgefallen[2]). Es folgt also, dass durch eine weitgehende Hydrolyse die beschleunigende Verbindung nicht nur nicht gebildet, sondern zerstört, bzw. ihre Bildung unmöglich gemacht wird.

Hier könnte man aber den Einwand erheben, dass der Eingriff, der durch das Kochen geschieht, doch eben zu brutal ist. Es gibt aber auch ein schonenderes Mittel, den Betrag der Spaltung zu erhöhen, nämlich dadurch, dass man die Menge der potentiellen abhydrolysier-

[1]) H. W. Fischer, Untersuchung über Metallhydroxyde, Habilitationsschrift, Breslau 1907, S. 73.

[2]) Vgl. Habilitationsschrift, S. 11—21.

baren Salzsäure verkleinert, indem man die Lösung durch Natronhydrat teilweise neutralisiert.

Die Resultate der Versuche zeigen die beiden folgenden Kurvenblätter. Zum Verständnis mag nur bemerkt werden, dass alle Lösungen eines Blattes die gleiche Menge Eisenchlorid enthalten haben, dessen Chlor aber bei I vollständig, bei den andern in immer abnehmendem Masse (die genauen Zahlenverhältnisse sind aus der Tabelle ersichtlich) durch Natronlauge neutralisiert worden ist; 6 ist also wieder eine unveränderte Eisenchloridlösung. Als Resultat ergibt sich folgendes: Die Katalysationswirkung ist in der völlig neutralen Lösung am besten, fällt von da an, beginnt von Nr. 4 wieder zu steigen und erreicht bei der reinen Eisenchloridlösung ein zweites Maximum (dass bei Blatt 3 Nr. V über Nr. VI verläuft, dürfte wohl nur ein Versuchsfehler sein).

Das Experiment zeigt also, dass unter gewissen Verhältnissen — nämlich in fast neutraler Lösung — ein Hydrolysationsprodukt des

Fig. 3 [1]).

[1]) Vgl. Tabelle 3 und 3a.

Eisenchlorids — nämlich das Hydroxyd — ein guter Beschleuniger ist. Das ist ja auch schon längst bekannt[1]). In Eisenchloridlösungen aber (und hiermit haben wir uns ja bisher allein beschäftigt) existiert noch ein zweiter Beschleuniger, und dieser ist, wie die Versuche abermals zeigen, ganz sicher kein Hydrolysationsprodukt.

Fig. 4 [2]).

Von der Frage, was nun eigentlich dieser zweite Beschleuniger ist, wollen wir uns eine kurze Abschweifung erlauben, weil wir hier sehr deutlich zeigen können, wie schädlich auch schon ein geringer Salzsäuregehalt der Lösung — namentlich beim Kochen — auf die Hydroxydkatalyse ist. Wie die punktierten Kurven zeigen, werden die Lösungen durch Kochen fast vollständig getötet. Nur die fast neutrale Lösung 1 wird nicht weiter geschädigt. Auch Kurve 6 auf Blatt 3, eine relativ wenig verdünnte Eisenchloridlösung, wird nur wenig geschwächt, was natürlich nach dem Befunde auf S. 589 zu erwarten ist. Dieser schädigende Einfluss der Salzsäure auf das Hydroxyd lässt sich zunächst aus den auf S. 585 dargelegten Gesichtspunkten erklären. Dann aber muss man auch daran denken, dass durch das Kochen mit Salzsäure das Hydroxyd stark „gealtert“ wird. Sein Absorptionsvermögen auch dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber wird dabei sehr verkleinert.

---

[1]) G. Bredig und R. Müller von Berneck, Über anorganische Fermente, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 279 (1899); ausserdem W. Spring, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [3] **30**, 32 (1895).

[2]) Vgl. Tabelle **4** und **4a**.

Wir kehren nun wieder zur Frage nach dem zweiten Beschleuniger zurück. Da er, wie wir gesehen haben, kein Hydrolysationsprodukt ist, so fragen wir jetzt: Ist er vielleicht ein Dissociationsprodukt des zwei- oder dreiwertigen Chlorids des Eisens? Da wir nun bei der folgenden Untersuchung glücklicherweise keine bestimmten Aussagen über die Wertigkeitsstufen, in denen sich das Eisen vorfindet, zu machen brauchen, so wollen wir von diesem Punkt zunächst absehen.

Wir haben immer noch die Kurven der beiden ersten Blätter zu erklären, deren Resultat es war, dass bei steigender Gesamtkonzentration des *Fe* die Beschleunigerwirkung durch ein Maximum geht. Stellt man sich nun auf den Standpunkt, dass ein Dissociationsprodukt der Beschleuniger ist, so müsste danach seine Konzentration mit steigender Konzentration des Gesamt-*Fe* durch ein Maximum gehen. Das scheint auf den ersten Blick unwahrscheinlich genug, lässt sich aber wenigstens theoretisch prüfen unter der Annahme, dass das Massenwirkungsgesetz für diese Systeme gültig ist. Das Ergebnis der Rechnung ist, dass ein solcher Fall zwar nicht bei einem ternären, wohl aber bei quaternären Elektrolyten vorkommen kann[1].

Da nun aber, wie bekannt, das Massenwirkungsgesetz für solche Systeme nicht mehr streng gültig ist, so haben wir es vorgezogen, die Frage experimentell zu prüfen. Freilich müssen wir dabei die Annahme machen, dass das Massenwirkungsgesetz wenigstens qualitativ gilt, d. h. dass der Betrag der elektrolytischen Spaltung des Chlorids des zwei- oder dreiwertigen Eisens noch stark von der Konzentration der Chlorionen in der Lösung überhaupt abhängig ist. Wir stellten uns also Lösungen her, die stets dieselbe Menge Eisenchlorid enthielten, in denen aber der Gehalt an Chlor (durch Zusatz von Natriumchlorid) um mehr wie eine Grössenordnung (d. h. von 0·24 bis 3·24) schwankt. Das Ergebnis der Versuche zeigt die Fig. 5 (vgl. Tabelle 5). Schon ein Blick auf die Figur zeigt, dass von einer erheblichen Beeinflussung gar keine Rede sein kann; immerhin aber scheint es nach der Figur doch, als ob die Lösung in Reihenfolge des Natriumzusatzes immer schlechter beschleunigt. Sieht man sich aber die Tabelle genauer an, so zeigt sich, dass diese

[1]) Zum Zweck dieser Rechnung empfiehlt es sich, nicht die Gesamtkonzentration U als unabhängige Variable einzuführen ($U = Fe^{\cdot\cdot} + FeCl^{\cdot\cdot} + FeCl_2^{\cdot} + FeCl_3$, wobei die Formelsymbole stets die Konzentration des betreffenden Stoffs bedeuten), um das Auftreten von Gleichungen unbequem hohen Grads zu vermeiden. Führt man dagegen $Cl' = 3\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,FeCl^{\cdot\cdot} + FeCl_2^{\cdot}$ ein und kombiniert sie mit den Massenwirkungsgleichungen, so gestaltet sich die Maximumaufgabe so einfach, dass sich ihre Abgabe erübrigt. Die Einführung von Cl' ist, obwohl Cl' kein Mass für U ist, unbedenklich, weil Cl' mit wachsendem U stets wachsen muss.

Abhängigkeit ganz minimal ist. Durch Hinzurechnen der beim Umschütteln entwickelten Mengen und Reduktion auf gleiche Zeiten ergibt sich, dass 1, 3 und 4 fast absolut dieselbe Menge Wasserstoffsuperoxyd zersetzt haben, während 5 um 3% und 6 um 7% weniger Sauerstoff entwickelt haben wie 1. Es zeigt sich also, dass bei einer Steigerung der Chlorkonzentration um fast $1^1/_2$ Grössenordnungen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in erster Annäherung ungeändert bleibt.

Fig. 5.

Dieses Resultat ist mit der Annahme einer ternären oder quaternären Dissociation, bei der in den Formeln die Konzentration der Chlorionen in der zweiten oder dritten Potenz vorkommt, unvereinbar. Ebensowenig kann der Beschleuniger natürlich das dazugehörige undissociierte Produkt sein.

Da, wie wir nun gesehen haben, der Beschleuniger weder ein Hydrolysationsprodukt, noch ein elektropositives Ion sein kann, so bleiben nur folgende Annahmen übrig: Entweder er ist überhaupt nicht dissociiert, oder er ist elektronegativ, oder er ist überhaupt nicht gelöst. Ersteres ist vollkommen unwahrscheinlich, denn die Verwandtschaft des dreiwertigen Eisens zur Elektrizität ist schon so klein — wie aus der

enormen Hydrolysierbarkeit der Lösung hervorgeht —, dass jede Veränderung zur Wertigkeit entweder die Verwandtschaft zu positiver oder zu negativer Elektrizität verstärken muss.

Um zwischen den beiden übrigbleibenden Möglichkeiten zu entscheiden, habe ich jetzt noch eine Tatsache in der Hand. Es entsteht nämlich ganz unzweifelhaft im Augenblick, wo man das Wasserstoffsuperoxyd zu der Eisenchloridlösung zusetzt, ein Körper, der weder der zwei-, noch der dreiwertigen Stufe des Eisens angehören kann. Die Lösung ändert ihre Farbe von Gelb in Rötlich. Je weiter aber die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds fortschreitet, desto mehr nähert sie sich wieder ihrem ursprünglichen Farbton. Der färbende Körper kann also zwei Farben haben, nämlich entweder rot sein oder auch, da die Eisenchloridlösung selber ein starkes Absorptionsvermögen für Violett hat, rotviolett. So erhält man z. B. durch Mischen von Kaliumpermanganat und Eisenchloridlösung eine schöne, hochrot gefärbte Flüssigkeit. Nun ist ja eine rot gefärbte, sehr sauerstoffreiche Verbindung des Eisens schon seit langer Zeit bekannt — die Eisensäure. Diese würde auch der vorhin aufgestellten Bedingung, dass der Katalysator, wenn er überhaupt gelöst ist, ein elektronegativer Stoff sein muss, genügen. Dagegen ist nach dem ganzen chemischen Charakter der Eisensäure doch kaum zu erwarten, dass sie in einem sauren Systeme sich bilden kann. Alle solche sehr sauerstoffreichen Verbindungen sind ja in saurer Lösung sehr unbeständig. Wie wir nun später sehen werden, zerfällt die Eisensäure sogar in schwach alkalischer Lösung sofort. Einigermassen haltbar ist sie nur in stark alkalischen Systemen.

Man müsste also doch wohl an ein anderes Superoxyd denken. Ein solches ist aber bisher als wohldefinierte Verbindung nicht isoliert worden. Doch schliesst Manchot[1]) aus gewissen Versuchen, dass sich ein — wahrscheinlich sogar mehrere solcher Stoffe bei gewissen Oxydationsvorgängen vorübergehend bilden müssten.

Manchot geht bei seinen Versuchen folgendermassen vor. Er stellt ein Gemisch eines Oxydationsmittels, z. B. Chromsäure, und eines oxydierbaren Stoffs (Akzeptor), z. B. Jodwasserstoffsäure, so her, dass in ihm die Reaktion ausserordentlich träge verläuft. Dann beschleunigt er durch Zusatz von Ferroammoniumsulfat. Das $Fe^{\cdot\cdot}$ wird nun zum $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert. Dabei wird nun nicht bloss 0·5 Atom O pro Atom $Fe^{\cdot\cdot}$ verbraucht, sondern erheblich mehr: mit grossen Annäherungen in gewissen Fällen zwei, in andern drei Äquivalente Sauerstoff.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 423; Wilhelms, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2487 (1901); Lieb. Ann. **325**, 105 (1902).

Der überschüssige Sauerstoff (ein oder zwei Äquivalente) wird auf den Akzeptor übertragen. Manchot erklärt diesen Befund dadurch, dass zunächst sehr unbeständige Superoxyde von der Formel FeO_2 und Fe_2O_5 entstehen. Jenes würde einer als Schwefelverbindung (Pyrit) wohlbekannten Wertigkeitsstufe des Eisens entsprechen. Hier wollen wir uns die Bemerkung erlauben, dass die Systeme, mit denen Manchot arbeitet, doch sehr unübersichtlich sind. Ausserdem scheint uns die Existenz des fünfwertigen Eisens nicht einwandfrei bewiesen zu sein. Nämlich drei Äquivalente Sauerstoff scheinen immer dann verbraucht zu werden, wenn mit Thiosulfat zurücktitriert wird. Nun wird aber $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Thiosulfat zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert, eine Reaktion, auf die wir wegen eines interessanten Zwischenprodukts, das bei der Reduktion auftritt, noch zurückkommen werden. Nimmt man, was zwischen der grossen Ähnlichkeit zwischen Ferriion und Jod wahrscheinlich ist, an, dass sich Tetrathionsäure bildet, so würde ein Äquivalent Thiosulfat zur Reduktion der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ verbraucht werden. Nun können wir nicht sehen, dass Manchot diesen Umstand in Rechnung gesetzt hat. Man muss also von seinen Werten ein Äquivalent abziehen, so dass in allen Fällen nur zwei Äquivalente verbraucht werden, so dass nur FeO_2 übrig bliebe.

Aber auch dessen Existenz ist noch zweifelhaft. Man sollte nämlich bei den höchstintensiven Farben, die die verschiedenen Wertigkeitsstufen des Eisens charakterisieren — wir werden davon noch eine ganze Reihe kennen lernen —, das Auftreten einer auffallenden Färbung der schwachgelben Lösung erwarten. Aber Rot gehört ebenso wie Violett andern uns wohlbekannten Stufen an. Manchot stellte sich die Reaktion etwa ähnlich vor wie die zwischen Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd, bei der sich zuerst Überchromsäure und dann erst wieder Chromichlorid bildet. Wir aber glauben, dem Verständnis der Reaktion näher zu kommen, wenn wir uns an die bekannte Reaktion der Übermangansäure durch Wasserstoffsuperoxyd:

$$5\,H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 5\,O_2 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$$

erinnern, bei der ja auch für jede verschwindende Wertigkeit des Mn zwei Äquivalente Sauerstoff entwickelt werden. Nun wird, wie man sich übrigens leicht überzeugen kann, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch H_2O_2 zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert, ein Vorgang, der nach folgender Formel verlaufen muss:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O_2 = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 2\,H^{\cdot}.$$

Von links nach rechts gelesen ist die Gleichung chemisch notwendig: denn da die Reduktion durch den H des H_2O_2 bewirkt wird,

38*

dieses 1 *H* auf 1 *O* enthält, so müssen freilich für jede reduzierte Valenz des *Fe* zwei Äquivalente Sauerstoff auftreten. Stellt man sich nun auf den Standpunkt, dass die Reaktion gelegentlich nicht nur von links nach rechts, sondern auch von rechts nach links verläuft, d. h. dass der Sauerstoff mit Vorliebe in ganzen Molekülen reagiert, so würden Manchots Resultate damit erklärt sein; es würden nämlich bei der Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zwei Äquivalente Sauerstoff verbraucht werden, von denen das zweite als Wasserstoffsuperoxyd in aktiver Form festgelegt wird. Die Reaktion ist übrigens keineswegs unwahrscheinlich, da, wie bekannt, Wasserstoffsuperoxyd überhaupt leicht bei Oxydationsprozessen auftritt[1]). Wir sind hier auch mit Habers[2]) und Justs[3]) Ansichten in bester Übereinstimmung. Übrigens hat Manchot selbst zuerst an das intermediäre Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd gedacht, diese Ansicht aber später, wegen des scheinbaren Auftretens des fünfwertigen Eisens, wieder fallen gelassen.

Wir glauben, zunächst besser zu tun, wenn wir annehmen, dass ein Reduktionsprodukt des Ferrichlorids der Beschleuniger ist. Da dieses Reduktionsprodukt noch elektropositiver wie $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sein müsste, aber, wie wir auf S. 593 gesehen haben, von der Konzentration des *Cl* unabhängig sein muss, so muss es auch unlöslich sein: Tatsächlich tritt nun unter gewissen Umständen, auf die wir sofort kommen werden, durch Reduktion des Ferrichlorids ein violett gefärbter, fast völlig unlöslicher Stoff auf, dessen Erscheinen jedesmal von einer ungeheuerlichen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit begleitet ist. Wir haben uns auch überzeugt, dass man durch Mischung einer solchen violetten Suspension mit gelber Ferrichloridlösung tatsächlich genau denselben rötlichen Farbton erhält, den eine Eisenchloridlösung nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zeigt.

Sollte dieser Stoff der Beschleuniger sein, so ist leicht verständlich, dass er, wegen seiner Unlöslichkeit in feinster Verteilung ausfallend, seiner chemischen Natur nach im höchsten Grade labil in kleinster Menge die grösste Wirkung ausüben kann.

---

[1]) Vgl. Baur in Abbegs Handbuch d. anorg. Chemie [1] **2**, 91 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 520 (1900), **35**, 92 (1900); besonders Z. f. Elektroch. **7**, 445 (1901): „Ich möchte die Theorie von Engler-Wild-Bach mit der von M. Traube und meinen Anschauungen in folgenden Sätzen vereinigen. Der Sauerstoff lagert sich stets als Ganzes, als Molekül an. Bei trocknen Prozessen lagert er sich an den oxydablen Körper an, bei den typischen nassen hingegen an zwei Wasserstoffionen, welche ihre Ladung abgegeben, während zwei positive Ladungen von dem oxydablen Stoff aufgenommen werden".

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 385 (1908).

Diesen „violetten Beschleuniger" lernten wir bei unsern Versuchen mit „geschützten" Lösungen näher kennen. Unter „Schutz" verstehen wir dabei gewisse Substanzen, die die Eigenschaft haben, das Gebiet der *H*-, bzw. *OH*-Ionenkonzentrationen, in denen ein bestimmtes Kolloid als Gel besteht, einzuschränken[1]). Eisenhydroxydhydrosol besteht z. B. nur bei ziemlich hoher Konzentration der *H*-Ionen, d. h. eine „ungeschützte" Lösung wird trübe und fällt aus, lange, ehe man in ihr alles disponible Chlor durch Natriumhydrat weggefangen hat. Alkalische Hydrosole des Eisenhydroxyds sind bekanntlich überhaupt nicht beständig. Nun haben gewisse organische Stoffe[2]) und auch gewisse anorganische[3]), z. B. arsenige Säure oder Borsäure die Eigenschaft, solche Sole viel beständiger zu machen, so dass man in ihrer Gegenwart leicht sowohl alkalische wie saure Sole des Eisenhydroxyds oder ähnlicher Stoffe erhalten kann. Da nun diese Wirkung an das Vorhandensein von Hydroxylgruppen (deren Zahl mindestens zwei betragen muss) im Molekül des „Schutzes" geknüpft ist, so ist das Phänomen als Hydroxylgruppenschutz bezeichnet worden.

Setzt man zu einer solchen, z. B. mit Glycerin geschützten Eisenchloridlösung Wasserstoffsuperoxyd, so verhält sich die Lösung zunächst ebenso wie eine ungeschützte Lösung. Sie wird anfänglich etwas dunkel — als ob ein schwarzer Körper in ihr ausfallen wollte —, wird dann aber wieder klar und entwickelt genau wie eine gewöhnliche Eisenchloridlösung ein farbloses Gas.

In der Natur dieses Gases aber liegt der grosse Unterschied. Es ist nämlich nicht Sauerstoff, sondern Kohlensäure. Und das ist höchst überraschend, weil man doch sonst zur Oxydation von Glycerin sehr energischer Mittel und hoher Temperaturen bedarf. Über Sauerstoffübertragung durch Eisensalze hat nun Fenton viel gearbeitet und darüber wohl etwa 30 Arbeiten veröffentlicht. Auf einige davon wollen wir hier etwas näher eingehen, einesteils, weil sie physiologisch von grossem Interesse sind, und anderseits, weil wir sie in mancher Richtung etwas zu ergänzen haben werden. Fenton benutzte diese Oxydation wesentlich zu präparativen Zwecken, d. h. zur Darstellung gewisser höchst unbeständiger Oxydationsprodukte, z. B. der Dioxyweinsäure. Da nun diese Körper sehr unbeständig sind und grossenteils

---

[1]) H. W. Fischer, Das negative Eisenhydroxyd. I. Biochem. Zeitschr. 27 225 (1910).

[2]) Oxysäuren, mehrwertige Alkohole, Zucker usw., loc. cit.

[3]) H. W. Fischer u. Erich Kuznitzky, Über das negative Eisenhydroxyd. III. Biochem. Zeitschr. 27, 321 (1910).

unter Kohlensäureabspaltung weiter zerfallen, so arbeitet Fenton meistens bei Temperaturen, die unter 0° liegen.

Sehr interessant ist nun die Liste der Stoffe, die unter diesen Umständen oxydiert werden. Fentons Angaben sind darin etwas widerspruchsvoll. Er findet[1]), dass ausser den hydroxylfreien Säuren auch Milchsäure, Apfelsäure, Citronensäure und Tartronsäure nicht oxydiert werden. Gut dagegen Karbonsäuren mit zwei oder mehrern Hydroxylgruppen, also Weinsäure, Schleimsäure und Zuckersäure. Von Alkoholen werden[2]) nur die mehrwertigen (Äthylglykol, Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit und Sorbit) oxydiert, während die einwertigen Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Amylalkohol) bei Gegenwart von Eisensalzen der Oxydation nicht unterliegen. In teilweisem Widerspruch mit seinen ersten Angaben findet Fenton in Gemeinschaft mit H. O. Jones[3]), dass unangegriffen bleiben: Essig-, Monochloressig-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Dibrombernstein-, Fumar- und Maleinsäure. Im Gegensatz hierzu tritt energische Oxydation ein bei Ameisen-, Glykol-, Milch-, Oxybutter-, Glycerin-, Tartron-, Wein-, Apfel-, Citronen-, Schleim-, Zucker-, Pyroschleim-, Dioxywein-, Acetondicarbon-, Pyrotraubensäure. Man sieht also, dass nach der zweiten Arbeit Milchsäure, Apfelsäure, Citronen- und Tartronsäure, die nach der ersten Arbeit unangegriffen bleiben, doch oxydiert werden.

Hierzu ist nun folgendes zu bemerken: Man darf nicht vergessen, dass Fentons Versuchsdauer kurz und seine Versuchstemperaturen niedrig sind. Bei Zimmertemperatur und längerer Versuchsdauer wird wohl der grösste Teil der von Fenton erwähnten Substanzen oxydiert werden, z. B. fanden wir, dass bei 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur Äthylalkohol sehr erheblich angegriffen wird. Ähnlich wird sich wohl auch der Widerspruch in den beiden Arbeiten von Fenton erklären. Durch gewisse Änderungen in der Versuchsführung werden bei der zweiten Arbeit die vier Säuren, die auch nach unsern Erfahrungen schwerer angreifbar sind, doch oxydiert.

Es ergibt sich also die Regel, dass diejenigen Stoffe, welche am besten schützen, auch am stärksten oxydiert werden. Das ist auch ganz verständlich, denn bei der grossen Verwandtschaft der Schütze zum Eisen werden sie sich ja mit Wahrscheinlichkeit an der Stelle befinden, wo der Sauerstoff zur Oxydation frei wird. Dagegen werden solche Substanzen, die schlecht oder gar nicht schützen, wie z. B.

[1]) Henry J. Fenton, Proc. Chem. Soc. **194,** 119 (1897/98).

[2]) H. J. Fenton u. H. Jackson, Proc. Chem. Soc. **200,** 240 (1898/99).

[3]) H. J. H. Fenton u. H. O. Jones, Journ. Chem. Soc. London **69, 77** (1900).

Alkohol, bei solchen Oxydationsprozessen relativ wenig angegriffen werden.

Wir verstehen also danach, warum gerade zuckerähnliche Stoffe durch solche Eisenoxydasen leicht verbrannt werden, und solche Stoffe, wie Alkohol und Essigsäure, als Reaktionsprodukte auftreten. Fenton behauptet nun weiter, dass solche Oxydationswirkungen nur von Ferrosalzen ausgeübt werden, während Ferrisalze wirkungslos seien. Das ist nun wieder nur mit Einschränkungen richtig.

Ruff verwendet [Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1574 (1898); **32**, 550 (1899)] zu ähnlichen Oxydationen Ferriacetat, wozu Fenton bemerkt: „it is probable that a previous reduction of a portion of the iron first takes place in the experiments as conducted by Ruff, that is, at a more elevated temperature"[1]).

Setzt man zu einer wasserstoffsuperoxyd- und weinsäurehaltigen Lösung Ferrichlorid, so tritt die Reaktion zwar bei weitem nicht so schnell auf, wie bei Zusatz von Ferrosulfat. Nach kurzer Zeit aber schon sieht man an der Entfärbung der Lösung, dass das Ferrisalz grösstenteils zu Ferrosalz reduziert sein muss, worauf dann die Reaktion mit ziemlicher Heftigkeit einsetzt. Die Reduktion des Ferri- zum Ferrosalz muss sogar ziemlich vollständig verlaufen, denn eine solche Lösung gibt mit Ferrocyankalium nur einen ganz schwach hellblauen Niederschlag.

Ganz ähnlich treten, wenn man eine Weinsäurelösung mit Kaliumpermanganat und Eisensalzen als Beschleuniger oxydiert, sobald die Menge der noch vorhandenen Mangansäure klein zu werden anfängt, merkliche Mengen von $Fe^{\cdot\cdot}$ auf. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man in Systemen arbeitet, wo die $H^{\cdot}$ klein ist. Benutzt man zu den Versuchen eine Weinsäurelösung, die man mit Natronlauge gegen Phenolphtaleïn bis fast zum Umschlag neutralisiert hat, so tritt ganz unabhängig davon, ob man mit Ferri- oder Ferrosalz beschleunigt, folgendes ein: Die Lösung färbt sich zunächst intensiv violett, darauf fällt in ihr ein schwarzer Körper aus. Und nun setzt mit explosionsartiger Heftigkeit die Reaktion ein, so dass die Lösung von der entwickelten Kohlensäure beinahe aus dem Gefäss geschleudert wird. Da sich nun auch in sauren Lösungen, wo die Reaktion viel langsamer verläuft, die Lösung zunächst viel dunkler färbt, so scheint es uns gar keine Frage zu sein, dass dieser in feinster Verteilung violette, in gröberer schwarze Körper der Beschleuniger ist. Mit diesem

[1]) Journ. Chem. Soc. 77, 1296 (1900).

Körper werden wir uns etwas näher beschäftigen. Seine auffallendste Eigenschaft ist augenscheinlich seine Empfindlichkeit gegen $H^{\cdot}$. Eine einigermassen saure Eisenweinsäurelösung wird nach ihrer Verfärbung durch den Wasserstoffsuperoxydzusatz bald wieder ziemlich farblos.

Zur Ermittlung der chemischen Natur dieses violetten Stoffs müssen wir leider wieder indirekte Wege gehen. Nach unserer Meinung wäre es verfehlt gewesen, den schwarzen Niederschlag abzufiltrieren und zu analysieren. Bedenkt man nämlich, dass das System, aus dem dieses Kolloid als Gel ausfällt, Weinsäure, verschiedene Oxydationsprodukte derselben, Ferrochlorid, Ferrichlorid und vermutlich noch etwas Wasserstoffsuperoxyd, enthält, und dass alle diese Stoffe von dem schwarzen Beschleuniger wahrscheinlich sehr stark adsorbiert werden, so folgt, dass es kaum möglich ist, eine einwandfreie Analyse durchzuführen, man dagegen aber mit Wahrscheinlichkeit falsche Zahlen erhalten wird, die Verwirrung und Fehlschlüsse zur Folge haben müssen.

Der Beschleuniger kann erstens nun ein höher wie dreiwertiges oder zweitens ein höher wie zweiwertiges, aber niedriger wie dreiwertiges Oxyd des Eisens sein. Da nun das Endprodukt der Reaktion zweifellos Ferrochlorid ist, so hat die zweite Möglichkeit von vornherein die Wahrscheinlichkeit für sich. Nun kann man tatsächlich durch eine grosse Anzahl von Reduktionsmitteln, z. B. Phloroglucin, Pyrogallol usw. Eisenlösungen violett färben.

Einen schwarzen Körper erhält man auch unter gewissen Umständen bei der Reduktion von Ferrichloridlösung durch Zink. Verlässt man sich nämlich darauf, dass die durch Hydrolyse oder auch bei der Reduktion entstehende Salzsäure schon ausreichen wird, und säuert nicht noch besonders an, so zeigt die Lösung nach einigem Stehen einen schwarzen, grossenteils an dem Zink haftenden Niederschlag. Da bei der Reaktion zwischen Zink und Salzsäure die $H^{\cdot}$-Ionen verbraucht werden, so kann sich nach einiger Zeit freilich ein $H^{\cdot}$ empfindlicher Körper bilden.

Besonders interessant ist die Reduktion mit Natriumthiosulfat. Setzt man zu einer Eisenchloridlösung etwas Natriumthiosulfat, so färbt sich, wie längst bekannt, die Lösung violett. Die Farbe verschwindet aber bald wieder, denn das Eisen wird zu Ferrosalz reduziert. Für die Bildung eines $H^{\cdot}$-Ionen empfindlichen Körpers liegen auch hier die Bedingungen günstig, denn bei der Reduktion durch Natriumthiosulfat entstehen nach der Gleichung:

$$2\,S_2O_3Na_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} = S_4O_6Na_2 + 2\,Na^{\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot}$$

keine $H^{\cdot}$.

Danach ist es also sicher, dass wir es mit einem zwischen der Ferro- und der Ferristufe gelegenen Stoff, also mit einem dem Magneteisen nahestehenden oder vielleicht gar mit kolloidem Magneteisen zu tun haben. Dass sich der violette Körper viel reaktionsfähiger zeigt wie kristallisiertes Magneteisen, spricht nicht weiter dagegen, da er als Kolloid einen viel grössern Energieinhalt besitzt wie die kristallisierte Phase. Sehr gut stimmt auch damit die Empfindlichkeit gegen Säure überein, denn da das Magneteisen keine salzbildende Wertigkeitsstufe des Eisens ist, so ist in saurer Lösung das Ion nicht beständig.

Jetzt sind wir endlich so weit, dass wir die Kurven des ersten Blattes verstehen. Die Bildung des Beschleunigers wird durch steigende Konzentration des Eisens natürlich begünstigt. Anderseits aber enthalten die konzentrierten Lösungen mehr von der beim Kochen entstandenen schädigenden Salzsäure: die Zerfallsgeschwindigkeit wächst mit steigender Konzentration schneller wie die Bildungsgeschwindigkeit: die Konzentration des Beschleunigers nimmt ab. Erhöht man nun noch gar durch nochmaliges Kochen die Konzentration der Salzsäure, so wird die Bildung des Beschleunigers überhaupt fast unmöglich gemacht. Steigert man aber die Hydrolyse durch Zusatz von Natronlauge, so gerät in der ungeschützten Lösung das Eisen in eine wenig reaktionsfähige Form. Der Beschleuniger kann sich also nicht bilden. In einer geschützten Lösung aber bleibt, wie wir gesehen haben und besonders in Zukunft noch deutlicher sehen werden, das Eisen auch bei geringer $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionenkonzentration höchst reaktionsfähig. Solche Lösungen müssten also ausgezeichnet beschleunigen. Leider lässt sich das aber nicht im Versuch zeigen, denn die eine Gruppe der Schütze wird, wie wir gesehen haben, oxydiert, während die andere, wie im zweiten Teil der Arbeit gezeigt wird, Gifte sind.

c) Das Übergangsgebiet der Umladung.

Wir verlassen jetzt das Gebiet der sauern Lösungen und betreten nun zunächst ein Übergangsgebiet, wo die Lösungen umgeladen werden, d. h. Lösungen, in denen sich Reaktionen in sauerer Lösung abgespielt haben, alkalisch gemacht werden. Wir haben vorhin schon erwähnt, dass eine einigermassen sauere Eisenweinsäurelösung nach ihrer Verfärbung durch Wasserstoffsuperoxyd bald wieder farblos wird. Giesst man davon einige Tropfen in Natron- oder Kalilauge, so färbt sich die Lösung schön intensiv violett. Diese violette Färbung ist sehr beständig und verträgt unter Umständen sogar Kochen. Aber die alkalischen Lösungen scheinen mehr oder weniger optisch inhomogen zu sein, und

gelegentlich fallen durch Kochen schwarze Niederschläge aus. Warum sich dieser violette Körper beim Eingiessen in die alkalische Lösung bildet, darauf werden wir später zurückkommen.

Ebenso gibt der schwarze Körper, der sich in fast neutraler Eisenweinsäurelösung bildet, fast bis zur Undurchsichtigkeit intensiv violette, stark optisch inhomogene alkalische Hydrosole. Ganz anders dagegen verhält sich eine mit Natriumthiosulfat reduzierte Eisenchloridlösung. Wir haben vorhin ja gesehen, dass sich in einer solchen sauern Lösung zunächst ein violetter Körper bildet, dann aber die Lösung rasch farblos wird. Giesst man nun die farblose Lösung in durch Weinsäure geschützte Natronlauge, so erhält man nicht eine violette Lösung, sondern die Flüssigkeit färbt sich dabei mehr oder weniger intensiv grün. Nur durch einen Kunstgriff ist es uns auch hier gelegentlich gelungen, wenigstens vorübergehend eine violette alkalische Lösung zu erzielen. Verwendet man nämlich eine ungekochte Eisenchloridlösung, die schon sehr lange gestanden hat, zu dem Versuch, so mag sich wohl der violette Körper auf den in ihr enthaltenen gelben Kolloid niedersetzen und so zunächst etwas reaktionsunfähiger werden.

Hier kommt man nun unwillkürlich auf einen Gedanken: in saurer Lösung ein violetter Körper, der in alkalischer grün wird! Sollte das vielleicht etwa gar keine Eisenverbindung, sondern Permanganat und Manganat sein? Nun ist es ja freilich sehr unwahrscheinlich, dass sich aus einem zunächst farblosen Mangansalz in sauerer Lösung durch Thiosulfat Permanganat bilden soll. Aber schliesslich verlaufen in diesem System die Reaktionen so unerwartet, dass wir es für klüger gehalten haben, die Frage sorgfältig zu prüfen. Da nun die Violettfärbung sehr intensiv ist, etwa der einer $^1/_{10}$-norm. Permanganatlösung entsprechen kann, so müsste unsere Eisenchloridlösung sehr viel Mangan enthalten, was nicht gerade wahrscheinlich ist, da wir zu unsern Versuchen stets sublimiertes Eisenchlorid verwandt haben. Vorsichtshalber aber bestimmten wir die in 20 g Eisenchlorid (entsprechend etwa 200 ccm unserer Versuchslösung) enthaltene Manganmenge. Das Eisen wurde durch Baryumcarbonat ausgefällt und in dem Filtrat das Mangan als Sulfid gefällt. Der Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und nach der bei Treadwell[1]) angegebenen Methode durch Oxydation mit Bleiperoxyd als Permanganat kolorimetrisch bestimmt. Wir erhielten so 30 ccm einer Lösung, die etwa $5 . 10^{-4}$ $O_{1/2}\,n$ gewesen sein mag. Unsere Eisenchloridlösung ist also praktisch so gut wie manganfrei gewesen.

[1]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. 2, 1911 S. 107.

Das bei dieser Analyse erhaltene gereinigte Eisen haben wir wieder, um es von Baryum zu trennen, als Sulfid gefällt und es dann wieder zum Chlorid verarbeitet; es gab die Reaktion unverändert weiter. Wir haben weiter mit Mangansalzlösung — sowohl vom Manganosalz wie vom Permanganat ausgehend — die verschiedenen Gruppen von Versuchen nachgemacht und niemals ähnliche Erscheinungen beobachten können. Schliesslich haben wir noch, um den Einwand zu entkräften, dass die Versuche mit reinen Mangansalzlösungen deswegen nicht gehen, weil das Eisen irgend eine Überträgerrolle dabei spielt, die Mangansalzlösung mit kleinen Mengen von Eisensalzen verunreinigt. Die Reaktionen treten jetzt auf, aber stehen gerade an der Grenze der Erkennbarkeit.

Wir sind deswegen mit solcher Vorsicht vorgegangen, weil Haber unter entfernt ähnlichen Umständen[1]) gewisse grüne alkalische Lösungen des Eisenhydroxyds erhalten hat, die ihre Färbung der Anwesenheit von Mangan verdanken, „die verkochte Lösung (des Ferrats, das seinen Sauerstoff dabei abgegeben hat) erscheint smaragdgrün, und es liegt nichts näher, als eine grüne Verbindung des Eisens, eine Zwischenstufe zwischen Oxyd und Eisensäure, in dieser Flüssigkeit zu suchen. . . . . . Das färbende Agens ist in diesem Falle Mangan, und eine eingehende Prüfung der grünen verkochten Ferratlösung hat die gleiche Substanz stets darin ergeben".

Wir können Haber völlig damit zustimmen: denn eine grüne Zwischenstufe zwischen dem Ferrit und dem Ferrat existiert nicht, wohl aber eine zwischen dem Oxydul und dem Oxyd. Es ist auch ganz unmöglich, dass Haber bei seinen Versuchen das Auftreten dieses grünen Körpers hätte beobachten können: wie wir im folgenden sehen werden, verlaufen in alkalischer Lösung die Reaktionen in ganz anderer Richtung als in saurer. In saurer Lösung reduziert Wasserstoffsuperoxyd das Ferri- zum Ferrosalz, in alkalischer aber wird Ferro augenblicklich zum Ferrit und zum Ferrat oxydiert. Es ist also ganz ausgeschlossen, dass Haber in seinen sauerstoffreichen Lösungen einen Stoff, der unter der Ferristufe steht, erhalten haben kann.

Wir beschäftigen uns jetzt mit dem grünen Körper: dieser könnte entweder eine andere Modifikation des Ferrohydroxyds sein — wie ja auch zu dem farblosen, sehr unbeständigen Ferrihydroxyd rotbraune, gelbe und schwarze Entwässerungsstufe sein, oder er könnte eine zwischen Ferro- und Ferristufe gelegene Schutzverbindung von Ferro-

[1]) Vgl. Über die löslichen Alkalisalze des Eisensalzes und der Eisensäure, Z. f. Elektroch. 7, 218 (1900).

und Ferrihydroxyd sein. Ist dieses richtig, so müsste sich der grüne Körper auf zwei Weisen herstellen lassen: entweder durch Reduktion von Ferrisalz in saurer Lösung und dann Umladung oder vorsichtige Oxydation von Ferro- in alkalischer Lösung.

Von Reduktionen in saurer Lösung kennen wir schon die durch Natriumthiosulfat. Ebensogut kann man aber auch dadurch zum Ziel kommen, dass man Ferrosalz wechselnde Mengen von Ferrisalz zusetzt und dann umlädt. Reines Ferrosalz gibt nach dem Umladen eine fast völlig farblose Lösung, die sich aber schon durch den Luftsauerstoff — besonders schnell beim Schütteln — grün färbt. Setzt man nun Ferrosulfatlösung steigende Mengen Ferrichlorid zu, so wächst die grüne Farbe der alkalischen Lösung zunächst mit steigendem Gehalt an Ferrisalz immer mehr an, um dann in das Gelb der hydrolysierten Ferritlösung überzugehen. Wir hatten gehofft, auf diesem Wege einen Einblick in die chemische Zusammensetzung des grünen Körpers zu gewinnen, indem wir den Punkt bestimmten, in dem das Grün am intensivsten war. Leider zeigte sich das aber unmöglich, denn die Intensität der grünen Färbung hängt auch noch von der Konzentration des Schutzes und der des Alkalis ab.

Ähnlich gestalten sich die Verhältnisse, wenn man sich eine alkalische Ferrosuspension durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Die Lösung wird zunächst grün, dann grün mit einem Stich ins Violette, dann violett mit einem Stich in Grüne und schliesslich gelb, endlich würde sie dann rot werden.

Wir verstehen jetzt auch, wie es kommt, dass sich in solchen sauern Lösungen, in denen sich Oxydationsprozesse von Schützen abgespielt haben, und die dann wieder farblos geworden sind, violette alkalische Lösungen bilden können: die sauern Lösungen enthalten Ferri und Ferro und ausserdem sicher noch eine ganze Reihe organischer, sehr reaktionsfähiger Substanzen, von denen wir nicht übersehen können, ob sie nach der Umladung das $Fe^{\cdot\cdot}$ oxydieren oder das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ reduzieren.

d) Die alkalischen Lösungen.

Wir kommen jetzt in das Gebiet der alkalischen Lösungen, d. h. der Kurven, die mit negativem Eisenhydroxyd als Beschleuniger aufgenommen sind. Dabei ist die Anwendung eines Schutzes unbedingt notwendig, da sonst das Eisenhydroxyd ausfallen würde. Es wird sich vielleicht empfehlen, hier noch einmal kurz an die Eigenschaften solcher Lösungen, über die der eine von uns an anderer Stelle (loc. cit.)

ausführlich berichtet hat, zu erinnern. Man stellt sich am besten vor, dass sich aus dem Schutz und dem Eisenhydroxyd bis zu einer gewissen Gleichgewichtslage, die von der Konzentration der Komponenten abhängt, eine Art komplexer Säure bildet, die ihrerseits wieder, je nach der Konzentration der Hydroxylionen, mehr oder weniger hydrolytisch aufgespalten ist. In dem hydrolytisch abgespaltenen Eisenhydroxyd aber ist die komplexe Säure sehr leicht löslich und erteilt ihm negative Ladung, oder, was auf dasselbe herauskommt, durch den Zusatz von Glycerin wird die Löslichkeit der OH' in der Phase Eisenhydroxyd beträchtlich erhöht. Daraus ergeben sich auch ohne weiteres die Eigenschaften solcher Systeme: Lösungen, die schwach geschützt und alkalisch sind, enthalten fast alles Eisen in Gestalt von negativem Eisenhydroxyd. Sie sind dann dunkelrubinrot gefärbt. Ist das System aber stark geschützt und alkalisch, so wird sich viel farblose Komplexsäure bilden. Die Lösungen sind dann hellgelb bis farblos.

Daraus folgt, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in solchen Lösungen von drei Faktoren abhängt, nämlich von der Konzentration des Eisenhydroxyds, des Schutzes und der des Alkalis. Genau untersucht davon haben wir nur den Einfluss der beiden letzten Faktoren. Bei Vorversuchen haben wir den Eindruck gewonnen, dass mit steigender Konzentration des Eisenhydroxyds die Zersetzungsgeschwindigkeit zu steigen scheint. Ein Optimum der Zersetzungsgeschwindigkeit, wie wir es in sauern Lösungen gefunden haben, scheint nicht zu existieren. Dagegen hängen die Eigenschaften dieser Eisenlösungen in so hohem Masse von ihrem Gehalt an Schutz und Alkali ab, dass man bei jeder Konzentration des Eisenhydroxyds diese beiden Variabeln in einer ganzen Anzahl von Werten untersuchen muss. Man hätte dann ein System von fünf Variabeln (t, ccm, C_{Fe}, C_{OH}, C_{Schutz}), das sich weder mehr graphisch darstellen, noch übersehen lässt. Deswegen haben wir es vorgezogen, uns an eine durch Vorversuche festgelegte Konzentration des Eisenhydroxyds zu halten, bei der die Katalyse weder gar zu schnell, noch gar zu langsam verläuft.

Um das Verständnis zu erleichtern, besprechen wir zunächst einen einfachen Fall, der ausserdem noch den Vorteil hat, dass er den Charakter der Erscheinungen besonders klar erkennen lässt. Wir sind in diesem Fall von unserer gewohnten Arbeitsweise, die Lösungen während des Versuchs nicht zu schütteln, abgewichen. Es handelt sich dabei um den Einfluss einer Steigerung der Konzentration des Alkalis auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds (vgl. Tabelle 6).

Fig. 6.

Die Fig. 6 zeigt elf Kurven, bei denen die Konzentration des Natronhydrats variiert von 0·004- bis 1·2-norm. Wir wollen zunächst unser Augenmerk nur auf zwei davon, nämlich die 0·004-norm. und die 1·2-norm., richten. Die Kurve 0·004-norm. zeigt den gewöhnlichen Verlauf einer Katalysationskurve, die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt als Funktion der Zeit ab. Ein ganz anderes Bild zeigt die Kurve 1·2-normal. Mit einem Schlage wird eine ganz erhebliche Menge Sauerstoff entwickelt, dann hört die Reaktion vollständig auf. Die entwickelte Menge ist aber nur ein Bruchteil von der, die man durch die Zersetzung der angewandten Menge Wasserstoffsuperoxyd erhalten sollte.

Alle zwischen 0·004- und 1·2-norm. gelegenen Kurven sind nun Übergangsformen von dem einen Typ in den andern. Dem vollendeten Mischungstyp entsprechen die Kurven 0·05- und 0·03-norm., die in der kürzesten Zeit die grösste Menge Sauerstoff entwickeln.

Wir wollen hier gleich auf die Frage eingehen, was aus dem fehlenden Sauerstoff wird. Es sind hier zwei Fälle denkbar: entweder die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds hört auf, wenn seine Konzentration unter einen ganz bestimmten Wert gesunken ist, oder sein Sauerstoff wird zu irgendwelchen Nebenreaktionen verwandt.

Leider lässt sich die Frage nicht auf dem einfachen Wege einer Titration mit Permanganat entscheiden. Das Glycerin würde dabei durch den Eisenbeschleuniger und das Permanganat oxydiert werden. Bei dem Missverhältnis zwischen der Menge des Glycerins und der des Wasserstoffsuperoxyds ist an eine Rücktitration des unverbrauchten Glycerins gleichfalls nicht zu denken. Wir sind also leider wieder auf qualitative Mittel angewiesen. Die Titan- und die Chromsäureproben ergeben, dass solche Lösungen meistens noch Spuren von Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Dass die Proben so schwach ausfallen, besagt aber nicht viel. Denn in solchen verwickelten Systemen ist die Löslichkeit von Wasserstoffsuperoxyd wohl eine ganz andere, so dass es sich durch Äther vielleicht schwerer extrahieren lässt. Dagegen spricht für den Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds zu Nebenreaktionen, dass sich in solchen Lösungen beträchtliche Mengen aldehyd- und ketonartiger Körper nachweisen lassen. Z. B. ist ein ganz ähnliches — aber kupferhaltiges — System die Fehlingsche Lösung. Setzt man zu dieser Wasserstoffsuperoxyd, so fällt zunächst in ihr grünes Kupfersuperoxyd aus, dieses verschwindet aber unter heftiger Sauerstoffentwicklung wieder. Kocht man dann die Lösung, so zeigt der Ausfall von rotem Kupferoxyd ganz zweifellos das Vorhandensein von reduzierenden Substanzen an. Vom kolloidchemischen Standpunkt aus sollte man das Eintreten von Oxydationsreaktionen mit Sicherheit erwarten, da durch die hohe OH-Ionenkonzentration Eisen, Wasserstoffsuperoxyd und Glycerin so zusammengedrängt werden, dass sie ganz einfach reagieren müssen.

Wir haben gesehen, dass hier zwei Arten der Katalyse auftreten, denen auch zwei verschiedene Stoffe, mit deren Hilfe sich die Katalyse abspielt, entsprechen müssen. Aus den Farben der Lösungen kann man ohne weiteres erkennen, dass diese Stoffe in den verdünnten Lösungen das kolloide Eisenhydroxyd, in den stark alkalischen dagegen das Ferrat sind. Eine konzentrierte Lösung färbt sich, wenn man das Wasserstoffsuperoxyd hineingiesst, sofort blutrot, behält diese Farbe aber nur

einen Augenblick bei und entfärbt sich sofort wieder unter heftiger Sauerstoffentwicklung. Nun verschwindet die rote Färbung viel schneller, wenn man die Lösung umschüttelt. Durch das Umschütteln wird das Ferrat zerstört, denn der darin befindliche Sauerstoff wird aus der Lösung herausgeschüttelt.

Bei der nächsten Serie haben wir systematisch sowohl die Konzentration des Glycerins wie des Alkalis durchvariiert. Es sind zusammen 30 Kurven, die so angeordnet sind, dass sie in fünf Serien zu sechs Kurven zerfallen. In jeder Serie ist die Konzentration des Glycerins konstant, die Konzentration der Lauge wächst mit der Nummer. Von Serie zu Serie wächst die Konzentration des Glycerins. Die Konzentrationszunahme beider Komponenten folgt angenähert einer Potenzregel. Da wir hier vier Variable haben, so müssten wir zu einem Kunstmittel greifen, um die Kurven auf einem Blatt unterzubringen. Wir zeichneten jede Serie einzeln auf ein Blatt und vereinigten die Blätter dann dadurch, dass wir auf einem Stück Koordinatenpapier eine dritte Achse zogen unter willkürlichem Winkel zu den beiden andern. Nun wurde die eine Spitze eines Pantographen auf den der Serienglycerinkonzentration entsprechenden Punkt dem Grade eingestellt und jetzt das Serienblatt so lange verschoben, bis die andere Spitze des Pantographen mit dem Nullpunkt des Serienblattes koinzidierte. So wird Raum gespart. Man kann alle Kurven auf einmal übersehen, so dass man bei einiger Übung die merkwürdig verbogenen Flächen, die einer bestimmten Konzentration der OH-Ionen entsprechen, heraussehen kann.

Das folgende Blatt stellt ein solches System, welches mit Kalilauge als Basis aufgenommen ist, dar. Es treten dieselben Kurventypen auf, die wir schon von dem vorigen Blatte aus kennen, nur sind diesmal die Kurven des „Ferrats" nicht so scharf geknickt, weil das Umschütteln unterlassen worden ist. Die Regelmässigkeit in der Entwicklung der Übergangstypen ist wieder angenähert vorhanden, so dass sich mit steigender Konzentration der Lauge immer deutlicher die Kurve des „roten Beschleunigers" entwickelt. Nur scheinen diesmal 4 und 5 ihren Platz vertauscht zu haben. Die Erscheinung ist auffallend und für einen Versuchsfehler eigentlich viel zu regelmässig.

Erklären können wir es leider nicht. Im übrigen halten wir uns mit der Diskussion der Kurven nicht auf; sie sprechen für sich selber, sobald man sich einmal in sie eingesehen hat. Glycerin und Natronlauge wirken genau in demselben Sinne. Je mehr von dem einen oder von dem andern da ist, desto leichter bildet sich das Ferrat. Als Er-

Fig. 7.

gebnis dieses Kurvensystems haben wir nun die Einsicht gewonnen, dass sich auch in einer relativ wenig alkalischen Lösung schon das Ferrat bilden kann, wenn die Lösung nur sehr gut geschützt ist.

I =
II =
III =
IV =
V =
VI =

Fig. 8.

Wir haben dieselben Versuche mit Natronlauge als Basis nachgemacht. Das Ergebnis der Versuche stellt die Fig. 8, S. 610, dar (vgl. Tabelle 8). Es sind wieder dieselben Typen von Kurven mit dem einen Unterschied, dass hier 4 und 5 nicht wie auf der vorigen Figur vertauscht sind. Vergleicht man die Figur etwas genauer mit der vorigen, so ergibt sich, dass die mit Natronlauge geschützte Lösung im allgemeinen viel schlechter beschleunigt als die mit Kalilauge. Die Kurven steigen bei weitem nicht so steil an. Ebenso tritt der Ferrattyp der Beschleunigung erst bei viel höherer Konzentration von Schutz und Alkali auf, als bei den Lösungen mit Kalilauge. Z. B. zeigt bei Kalilauge von Serie 1 die stark alkalische Nummer 6 schon ganz ausgesprochene Ferratbeschleunigung, während bei der entsprechenden Figur bei Natronlauge von einer Ferratbeschleunigung bei 6 nichts zu merken ist. Das wiederholt sich bei den übrigen Serien. Bei sehr stark steigender Konzentration des Glycerins aber wird der Unterschied schliesslich weniger bemerkbar. Diese Überlegenheit der Kalilauge über die Natronlauge hängt nun nicht von dem Schutz ab, denn wir haben bei Zucker, Mannit und Weinsäure bei Parallelversuchen dieselbe Erscheinung beobachten können.

Macht man die Annahme, dass zwischen der Verschlechterung der Katalyse und der der Ferratbildung ein Zusammenhang besteht, so kommt man auf die Vermutung, dass es überhaupt nur einen einzigen Beschleuniger in alkalischen Systemen gibt; das Ferrat, dass sich aber die Katalyse in zwei Phasen abspielt: das eine Mal wesentlich in der wässerigen Lösung, das zweite Mal im Eisenoxyd. Bei niedriger Glycerin- und Alkalikonzentration in der Lösung müssen ja die Bildungsbedingungen für das Ferrat (nämlich hohe Glycerin- und Alkalikonzentration) in dem kolloiden Oxyd günstig liegen, weil dieses ja die beiden Stoffe adsorbiert und sie schon in verdünnter Lösung in relativ grosser Konzentration enthält. Hier wollen wir noch auf eine Erscheinung aufmerksam machen, die nach unserer Ansicht gleichfalls sehr wichtig ist, nämlich auf die Mengen von Sauerstoff, welche beim Umschütteln nach Beendigung des Versuchs abgegeben werden. Diese Zahlen sind folgende:

Für Kalilauge:

Serie 1: 6, 4, 3, 4, 4, 9 cm,
Serie 2: 18, 12, 9, 10, 8, 7 cm,
Serie 3: 12, 17, 16, 6, 6, 5 cm,
Serie 4: 17, 20, 18, 13, 13, 9 cm,
Serie 5: grösser als 14, 21, 16, 9, 7 cm.

Die entsprechenden Zahlen für Natronlauge sind:

Serie 1: 16, 12, 6, 15, 14, 13 cm,
Serie 2: 8, 7, 4, 7, 7, 3 cm,
Serie 3: 15, 19, 8, 9, 10, 10 cm.
Serie 4: 9, 7, 2, 3, 4, 2 cm.

Zunächst muss hervorgehoben werden, dass die Zahlen auffallend gross sind. Die Sauerstoffmenge ist gelegentlich das 6- bis 7fache von dem, was in saurer Lösung gespeichert wurde.

Ausserdem sind die Zahlen im allgemeinen bei Natronlauge kleiner als bei Kalilauge und auf der linken Seite der Tabelle, d. h. bei geringen Konzentrationen der Basis im allgemeinen grösser als auf der rechten Seite der Tabelle. Das letzte ist sehr verständlich, denn bei hoher Konzentration des Alkalis werden grosse Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation verwandt.

Damit sind wir mit der Darstellung unseres experimentellen Materials zu Ende. Als Ergebnis hat sich herausgestellt, dass in saurer Lösung die Reaktionsrichtung eine ganz andere ist wie in alkalischer. In alkalischer Lösung wird das Eisen zum Ferrat oxydiert, in saurer zur Ferrostufe reduziert. In schwach alkalischer Lösung wird dabei der Schutz nur wenig oxydiert, in saurer dagegen sehr stark. Zusammengefasst können die Erscheinungen so werden, dass in alkalischer Lösung sich ein Superoxyd bildet, das in saurer Lösung höchst unbeständig ist.

Dieses Verhalten zeigt nun nicht nur das Eisen, sondern es kann beinahe als allgemeine Regel aufgestellt werden. Ebenso können wir Manganosalz in geschützter Lösung zur Übermangansäure, Chromisalz zur Chromsäure, Cuprisalz zum Kupfersuperoxyd oxydieren. In saurer Lösung sind diese Stoffe teilweise sehr unbeständig. Selbst die ziemlich beständige Übermangansäure liefert ein Superoxyd, in dem die Spannung des Sauerstoffs so gross ist, dass sie sich gelegentlich in heftigster Explosion löst. Kaliumchlorat und Zucker sind für sich sehr beständig, ein Ansäuern führt zur Explosion, was unserer Oxydation des Schutzes in saurer Lösung durchaus analog ist. An diesen Beispielen mag es genug sein. Der Leser wird ohne Mühe zahlreiche ähnliche Beispiele finden, allerdings auch einige, wo genau das Gegenteil eintritt, z. B. die Reduktion von Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, während die Oxydation hier in saurer Lösung erfolgt (Bredig).

Wir wollen jetzt nur noch an einige Fälle erinnern, in denen zur Oxydation im alkalischen System der Partialdruck des Luftsauerstoffs

ausreicht. Z. B. die Regeneration des Mangansuperoxyds beim Weldonprozess. Wie gering die Unterschiede an Acidität und Alkalität zu sein brauchen, um eine Umkehrung im Gang der Reaktion hervorzurufen, sieht man auch recht hübsch bei dem von Kassner vorgeschlagenen Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff, bei dem sich Calciumoxyd und Bleioxyd bei mässiger Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft zu Calciumplumbat vereinigen, während zur Freimachung des Sauerstoffs schon die Acidität der Kohlensäure ausreicht. Es handelt sich hier um eine recht häufige Erscheinung, die eine in allen Fällen gemeinsame Ursache haben muss.

Diese Ursache muss in der Variation der Konzentration der H'- und OH'-Ionen zu suchen sein. Es muss also irgend ein Zusammenhang zwischen hoher H-Ionenkonzentration und Reduktion und hoher OH'-Ionenkonzentration und Oxydation vorhanden sein. Jetzt denkt man natürlich sofort an Wasserstoff- und Sauerstoff- (Superoxyd) elektroden. Bekanntlich werden in erster Linie von Kolloiden $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen adsorbiert. Durch die Anwesenheit des Schutzes, wie wir gesehen haben, wird das Adsorptionsvermögen für diese Ionen noch vergrössert. Da nun diese Ionen in der Elektrode in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem elektrisch neutralen Produkte stehen müssen, so ist ohne weiteres ersichtlich, dass ein solches Kolloid in alkalischer Lösung Sauerstoff enthält, der seine Ladung an das Kolloid der Elektrode abgegeben hat. Freilich wird dieser Prozess bald ein Ende finden, weil sich die Elektrode negativ auflädt, und so die weitere Adsorption von OH'-Ionen elektrostatisch verhindert wird. Bringt man in die Lösung irgend einen Stoff, welcher sich negativ aufladen kann, z. B. Sauerstoff, so kann natürlich die Superoxydbildung in grossem Massstabe beginnen. Die Fugacität aus der Sauerstoffelektrode ist klein, weil die O-Konzentration in der Lösung gross ist. Bringt man eine solche Sauerstoffelektrode in eine sauere Lösung, so ist sie in der stark $H^{\cdot}$-ionenhaltigen Lösung begreiflicherweise hoffnungslos ausser Gleichgewicht. Der Sauerstoff wird also versuchen, auf irgend einem Wege zu entwischen.

Die theoretische Möglichkeit zum Eintritt einer solchen Reaktion hat Haber schon in seiner klassischen Arbeit über die Phasengrenzkräfte, auf die wir wegen der darin entwickelten Theorie des Muskels noch zurückkommen werden, schon vollständig gegeben. Er schreibt dort: „Es würde sich ein grösseres Gebiet in einfacher Weise mit Hilfe der Phasengrenzkräfte und ihrer Änderungen verstehen lassen, wenn sich zeigen liesse, dass Oxydations- und Reduktionsmittel die Einwir-

kungen von Säure und Alkali an Phasengrenzen zu vertreten vermögen[1]). Wir glauben nun, durch unsere Versuche Haber einen experimentellen Beleg des von ihm gesuchten und theoretisch nachgewiesenen Zusammenhangs zu liefern.

e) Physiologische Anwendungen.

Wir kommen jetzt wieder auf die im Anfang gestellte Frage zurück: Wie soll man sich die Bindung von Sauerstoff im Blute vorstellen? Wir vertreten den Standpunkt, dass unsere Lösungen ein „Modell" des Hämoglobins sind. Unser Schutz vertritt dabei die Rolle des organischen Komplexes im Hämoglobin (dieser hat freilich auch noch andere Funktionen auszuüben, über die wir leider recht wenig wissen). Hier liegt der Einwand nahe, dass das Blut solche Stoffe, wie wir sie als „Schütze" verwandt haben, nicht in ausreichender Menge enthält. Hierauf erlauben wir uns zu erwidern, dass der Hydroxylgruppenschutz bloss eine Art des Schutzes ist. Auch die Abbauprodukte von Eiweisskörpern können, wie Versuche von Röhmann zeigen, schützende Wirkung ausüben. Dass die Abbauprodukte des Hämoglobins gleichfalls recht gute „Schütze" sind, können wir an einer Arbeit des genauesten Kenners des Hämoglobins, W. Küster, leicht zeigen[2]). „Den merkwürdigsten Fund machten wir bei der Herstellung der Eisensalze (des Hämatins). Fiel es schon auf, dass Essigsäure das zur Fällung verwendete Eisen viel schwieriger wieder herausnahm, als z. B. das Baryum, ein Verhalten, das auch bei Silbersalzen beobachtet wurde, so war doch die Tatsache, dass sich das Ferro-, wie das Ferrisalz in Natronlauge löste, überraschend, so dass sich dieses Salz als Säure entpuppte." Also diese Abbauprodukte sind wirklich sehr gute Schütze.

Wir meinen nun weiter, dass dieses geschützte Eisen den Sauerstoff als Ferrat bindet, ein Gedanke, der seit Entdeckung des Ferrats immer und immer wieder ausgesprochen worden ist. Gut stimmt damit überein, dass das Hämoglobin beim Auspumpen über 1·5, aber unter 2 Molen Sauerstoff abgibt. 1·5 Mole würden einer Reduktion von der Ferratstufe zu der Ferritstufe entsprechen.

Wir dürfen nicht vergessen, dass wir es mit einer im Kolloidzustande vorliegenden Verbindung zu tun haben. Um das Weitere verständlicher zu machen, empfiehlt es sich, auf einen von van Bemmelen und auch von dem einen von uns genauer studierten Fall überzugehen, nämlich auf den Fall eines kolloiden Hydrats. Ein solches

---

[1]) Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 392 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 374 (1910).

kann zwar mehr Wasser enthalten, wie der Formel entspricht — der Überschuss ist als adsorbiert zu betrachten —, begreiflicherweise aber niemals weniger. So enthält Limonit, der, wie der Knick seiner Entwässerungskurve zeigt, kolloider Goethit $FeO(OH)$ ist, stets beträchtlich mehr Wasser, wie Goethit. Das überschüssige O beim Hämoglobin dürfte hier dieselbe Rolle spielen, wie das überschüssige Wasser beim Limonit.

Anderseits kommen auch, wie wir S. 599—601 gezeigt haben, noch zwischen der Ferri- und der Ferrostufe liegende Wertigkeitsstufen vielleicht in Betracht. Ausserdem wird wohl aber noch der organische Komplex, wenn auch vielleicht nur durch Adsorption, an der Sauerstoffbindung beteiligt sein.

Das Blut ist im allgemeinen eine ziemlich neutrale Flüssigkeit. Es genügt also schon die Aufnahme oder Abgabe einer ziemlich kleinen Menge von H'-Ionen (vermutlich in Form von Kohlensäure), um die Konzentration der H'-Ionen um einige Potenzen von 10 zu verschieben. Je nach dem Gehalt an Kohlensäure muss nun der Verlauf der Reaktion ein verschiedener sein. Hat das Blut seine Kohlensäure in den Lungen abgegeben, so wird es alkalischer. Dann kann sich aber ein Superoxyd bilden, d. h. das Blut kann Sauerstoff aufnehmen. Gerät das Blut aber in irgend ein Organ, welches arbeitet, also Kohlensäure abgibt, so wird das Superoxyd unbeständig, die Sauerstoffspannung steigt, d. h. der Sauerstoff wird an der Stelle, wo er am nötigsten gebraucht wird, abgegeben. Wir sind auch hier mit den Physiologen in guter Übereinstimmung, denn, wie wir am Anfang gezeigt haben, wächst die Sauerstoffspannung im Hämoglobin durch Konzentrationssteigerung der Kohlensäure.

Hier ist auch noch der Ort, auf eine merkwürdige Ähnlichkeit zwischen unsern Eisenpräparaten und Hämoglobin hinzuweisen[1]).

Die roten Blutkörperchen enthalten bekanntlich nur wenig $Na^{\cdot}$, dagegen viel $K^{\cdot}$. Nun haben wir vorhin gesehen, dass die Gegenwart von $K^{\cdot}$ für die Ferratbildung günstiger ist, wie die Gegenwart von $Na^{\cdot}$. Auch andere Superoxyde bilden sich leichter in Gegenwart von $K^{\cdot}$, wie $Na^{\cdot}$, z. B. die Sackurschen Manganate.

Die Anschauung, die wir über die Bindung des Sauerstoffs im Blute gewonnen haben, nämlich dass er in Gestalt eines in alkalischer Lösung sehr beständigen, in saurer sehr unbeständigen Superoxyds festgelegt wird, wollen wir noch dazu benutzen, um die Theorie des Muskels, wie sie bei Haber entwickelt worden ist, etwas auszubauen.

[1]) Bunge, Lehrb. der Physiologie, Bd. 2.

Haber sagt[1]): „Die Anschauung vom Zusammenhang des chemischen Vorgangs mit der mechanischen Leistung des Muskels ist dahin zu fassen, dass Säureproduktion die elektrische Phasengrenzkraft ändert, dass diese elektrische Änderung eine solche der Oberflächenspannung bedingt, und dass die Veränderung der Oberflächenspannung die mechanische Deformation des Muskels herbeiführt." Nach dem, was Haber im folgenden sagt, scheint er es auch nicht für unwahrscheinlich zu halten, dass die Einwirkung der Nerven auf den Muskel auf einem ähnlichen Vorgang beruht. Ebenso besteht ja auch nach der Nernstschen Theorie der auf einem Nerven durch einen Wechselstrom ausgeübte Reiz in einer Konzentrationsverschiebung im Elektrolyten, ganz ähnlich wie bei einem Haberschen Element mit Zwischenelektroden.

Nun wissen wir wenigstens von einem einzigen Nervenzentrum, dass sein adäquater Reiz eine Steigerung der Kohlensäurekonzentration ist, und zwar ist das merkwürdigerweise ein Zentrum, welches die uns besonders interessierenden Vorgänge der Kohlensäureabgabe und der Sauerstoffabnahme reguliert, das in der Medulla oblongata gelegene „Atemzentrum". Darüber heisst es im Zuntz und Loewy[2]): „Wenn die Atmung kurze Zeit hindurch verhindert wird, etwa durch Zuklemmen der Luftröhre, so tritt Atemnot, Dyspnoe, ein, die sich in Verstärkung der Atembewegung äussert. Dasselbe ist der Fall, wenn ein Teil des Stickstoffs der eingeatmeten Luft durch Kohlensäure ersetzt wird.

In diesem Falle kann die Verstärkung der Atembewegung nur auf Reizen des Atemzentrums durch die im Blute angehäufte Kohlensäure beruhen, denn der Körper nimmt dabei dieselbe oder gar eine grössere Menge Sauerstoff auf, als unter normalen Verhältnissen. Dies lässt sich durch Blutanalysen beweisen — Anhäufung von Kohlensäure im Blut wirkt also als Reiz auf das Atomzentrum".

Nun lässt Haber die Frage offen, woher die Säure (Kohlensäure) kommt, die die plötzliche Änderung der Oberflächenspannung im Muskel hervorruft. Durch eine Verbindung der Bemerkung von Zuntz mit unsern Erfahrungen kann man darüber wenigstens eine Vermutung aussprechen. Ebenso gut wie vorhin der Nerv durch eine Aciditätssteigerung gereizt wird, könnte er seinerseits vielleicht auch den Muskel durch eine Aciditätssteigerung reizen.

Man weiss ja seit langem sicher, dass Glykogen oder seine Spaltungsprodukte die Quelle der Muskelkraft sind. Enthält nun der Muskel solche Metallsuperoxydoxydasen, so werden diese die kohlenhydratähn-

[1]) Loc. cit. S. 390.

[2]) Lehrb. d. Physiol. Leipzig 1909, S. 463.

lichen Körper stark absorbieren. Verschiebt sich nun durch den Nervenreiz die Acidität, so wird der Sauerstoff in den Oxydasen frei, und explosionsartig verbrennt der Zucker.

Im Reagensglas kann man die Versuche unter Benutzung einer von Manchot angegebenen Versuchsanordnung leicht nachmachen. Pyrophosphorsäure ist in schwach alkalischer Lösung ein ausgezeichneter Schutz, in stark alkalischer aber nicht, weil der Komplex aufgespalten wird. Sorgt man nun dafür, dass eine solche Lösung gegen Phenolphtaleïn nur noch eben alkalisch ist und setzt Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so tritt fast gar keine Reaktion ein (die Lösung färbt sich schwach gelb). Lässt man nun in die Lösung einige Tropfen Alkalicarbonat fallen, so genügt diese geringe Alkalitätsverschiebung, um die Lösung durch massenhafte Ferratbildung blutrot zu färben. Das würde also dem Prozess der Sauerstoffaufnahme in den Lungen entsprechen. Im Gegensatz dazu tritt in einer Eisenweinsäure-Wasserstoffsuperoxydlösung, die gegen Phenolphtaleïn gleichfalls eben nur noch alkalisch ist, durch Zusatz von einigen Tropfen Weinsäurelösung die Oxydationsreaktion in heftigster Form auf.

Dass sich das System Wasserstoffsuperoxyd-Hämoglobin wirklich wie eine unserer Wasserstoffsuperoxydlösungen verhält, zeigt sehr hübsch ein Versuch von Madelung[1]) bei dem in vollständig neutraler Lösung keine Bildung von Benzidinblau erfolgt. Schon eine Spur Säure, z. B. das Einleiten von Kohlensäure genügt, um die Reaktion auszulösen.

Das also wäre der Typ, wie die Reaktion im Muskel verliefe. Hier wollen wir uns auch noch eine Vermutung darüber erlauben, wie es kommt, dass der Reiz jemals wieder aufhören kann, wenn er einmal begonnen hat, nämlich, dass die Säureproduktion nicht bis ins Grenzenlose steigt. Hierzu wollen wir an einige von Höber wiedergegebene Versuche (von Hamburger, Limbeck und Gürber) erinnern.

1. „Wenn man Blutkörperchen abzentrifugiert und sie in einer isotonischen Trauben- oder Rohrzuckerlösung suspendiert und dann CO_2 durchleitet, so wird die Flüssigkeit nicht alkalisch.“

2. „Wenn man durch einen Brei abzentrifugierter Blutkörperchen CO_2 leitet und dann die Blutkörperchen in eine reine isotonische $NaCl$-Lösung einträgt, so wird die Flüssigkeit viel stärker alkalisch, als wenn man die Durchleitung durch Blut vornimmt.“

3. „Wenn man Blutkörperchen in der isotonischen Lösung irgend eines indifferenten Natriumsalzes suspendiert und dann CO_2 einleitet, so wird die Flüssigkeit stark alkalisch (Hamburger).“

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 71, 204 (1911).

„Köppe erklärt diese Versuche nun so, dass beim Durchleiten von CO_2 durch Blut das lipoidlösliche Gas in die Körperchen eindringt dass dort durch eine Reaktion, wahrscheinlich mit Eiweisskörpern, Kohlensäureionen HCO_2' und CO_3'' entstehen, und dass diese entlang ihrem Konzentrationsgefälle in das Serum, das weniger Kohlensäureionen enthält, übertreten, indem gleichzeitig Chlorionen ebenfalls entlang dem Konzentrationsgefälle in die Blutkörperchen einwandern[1])".

Bei dieser Erklärung können wir erstens nicht verstehen, warum die Kohlensäure die Blutkörperchen, in die sie eben eingedrungen ist, wieder verlässt. Zweitens muss doch die Richtung des Prozesses von der Richtung, in der die Kohlensäure strömt, abhängen: nun ergeben aber 2 und 3, bei denen die Kohlensäure in entgegengesetzter Richtung strömt, dasselbe Resultat. Aus den Versuchen folgt aber ohne weiteres, dass durch das Eindringen der Kohlensäure in die roten Blutkörperchen irgend ein Vorgang verläuft, welcher OH-Ionen liefert. Wenn nun das Hämoglobin unserm Modell entspricht, d. h. einen ferratähnlichen Körper enthält, so wäre eine solche Reaktion zu erwarten (man denke an die Reduktion des Kaliumpermanganats). Es entsteht eine Konzentrationsdifferenz an OH-Ionen zwischen innen und aussen, die sich, da die Membran für die positiv geladenen Ionen undurchlässig ist, nur durch Wandern der negativen Ionen, d. h. der Cl'- in die Körperchen hinein und der OH' aus den Blutkörperchen hinaus, ausgeglichen werden kann. Wie Hamburger gezeigt hat, ist diese Veränderung der OH-Ionenkonzentration „reversibel, und die Bedingungen für die Reversion sind gegeben in der periodisch wechselnden Venosität und Arterialität des Bluts. Treibt man nämlich das einmal eingeleitete CO_2 wieder aus, so kehrt das Chlor an seinen Platz im Serum zurück".

Es bildet sich im Innern eben wieder unter OH'-Ionenverbrauch Ferrat.

Beim Hämoglobin wird der Schutz nicht oxydiert. Der Sauerstoff wird frei oder gebunden. Anders im Muskel. Hier kann sich der einmal eingetretene Aciditätsreiz nicht bis ins Grenzenlose steigern. Wenn auf der einen Seite säureähnliche Produkte entstehen, so entstehen auf der andern Alkalien. Der reizerzeugenden H' bildenden Oxydationsreaktion arbeitet die OH' bildende Reduktionsreaktion entgegen. So scheint es uns nicht ausgeschlossen, dass es sehr darauf ankommt, welche Körper durch die Oxydation entstehen, z. B. Milchsäure oder Kohlensäure. Durch Oxydation eines so verwickelten Stoffs wie Zucker, können eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Oxy-

[1]) Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, S. 303. Leipzig 1906.

dationsprodukte entstehen. Wir hoffen nun, demnächst zu untersuchen, ob nicht die Richtung der Reaktion, d. h. das Produkt, welches in überwiegender Masse entsteht, gleichfalls von der Konzentration der *H*-Ionen abhängt.

Zusammenfassung.

1. Die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds und der Eisensalze in saurer Lösung wird in ihrer Abhängigkeit von der Vorgeschichte und dem Gehalt der Lösung HCl und $NaCl$ studiert.

2. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds wird in sauren und alkalischen geschützten Lösungen studiert.

3. Dabei ergibt sich, dass, während in sauren Lösungen heftige Oxydation des Schutzes eintritt, während das Eisen reduziert wird, in schwach alkalischen der Schutz unoxydiert bleibt, während sich das Eisen zum Ferrat oxydiert.

4. Bei dieser Oxydation des Schutzes in schwach saurer Lösung wird das Eisen zu wenig bekannten Verbindungen reduziert, deren Eigenschaften näher beschrieben werden.

5. Es zeigt sich, dass sich in gut geschützten Lösungen schon bei geringer Konzentration des Alkalis das Ferrat bildet.

6. Diese Lösungen zeigen, was Farbe, Aufnahmevermögen für O_2 und Empfindlichkeit gegen $Na^{\cdot}$ betrifft, so auffallende Eigenschaften, dass

7. an Hand dieser Erfahrungen eine Theorie der Sauerstoffbindung im Hämoglobin entwickelt wird. Diese hat ihren Kern darin, dass die Beständigkeit solcher Metalloxydasensuperoxyde in hohem Grade von der Konzentration der Kohlensäure in der Gewebsflüssigkeit beeinflusst wird.

Es ist uns zum Schluss eine angenehme Pflicht, der Jagorstiftung für die gütige Unterstützung zu danken, die sie unsern Versuchen zugewandt hat.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität,
am 19. August 1911.

Tabelle 1 zu Figur 1.

Über den Einfluss der Konzentration des Eisenchlorids auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds. **Die Zersetzungsgeschwindigkeit geht mit steigender Konzentration des Eisenchlorids durch ein Maximum.**

I	0	ccm	$FeCl_3$	+	20	ccm	H_2O	+ 2	ccm	H_2O_2
II	1	„	„	+	19	„	„	+ 2	„	„
III	2	„	„	+	18	„	„	+ 2	„	„
IV	5	„	„	+	15	„	„	+ 2	„	„
V	10	„	„	+	10	„	„	+ 2	„	„
VI	20	„	„	+	0	„	„	+ 2	„	„

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0·0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0·0	32	17	8·5	15·5	7·5	3·0	5	5·9	5·5	2·0	4·2
0·0	37·5	25·6	14·0	25·0	13·0	15·6	10·0	16·9	11·0	10·7	9·7
0·0	41·5	24·8	18·5	29·2	17·5	22·4	15·0	22·4	15·5	16·8	14·3
		32·0	22·0	31·5	21·5	29·1	23·0	30·0	25·5	25·3	31·2
				32·7	24·5						
		7·4	*U*	7·0	*U*	8·3	*U*	8·5	*U*	7·0	*U*

(Die unter *U* angegebene Zahl bedeutet die beim Umschütteln abgegebenen ccm Gas.)

Tabelle 2 zu Figur 2.

Über den Einfluss der Konzentration des Eisenchlorids auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds. **Die Zersetzungsgeschwindigkeit geht mit steigender Konzentration des Eisenchlorids durch ein Maximum.**

1.	20	ccm	$1·52\ 10^{1}$	Cl	norm.	+ 1	ccm	H_2O_2
2.	20	„	$1·52\ 10^{-1}$	„	„	+ 1	„	„
3.	20	„	$1·52\ 10^{-2}$	„	„	+ 1	„	„
4.	20	„	$1·52\ 10^{-3}$	„	„	+ 1	„	„
5.	20	„	$1·52\ 10^{-4}$	„	„	+ 1	„	„
6.	20	„	$1·52\ 10^{-5}$	„	„	+ 1	„	„

I		II		III		IV		V		VI	
t	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm
0	0	0	0·0	0	0·0	0	0	keine Entwicklung			
5	0·2	6·5	1·6	8	2·4	9·5	0				
12	1·1	13·5	6·0	15	3·9	15	0				
16	1·6	17·5	8·3	19	5·7	14	0				
20	2·1	21·5	10·3	23	8·1	24·5	0·3				
27	2·9	28·5	12·7	30	10·0	31·5	1·0				
34	4·5	35·5	14·4	37	11·4	37·5	1·5				
41	5·1	42·5	15·7	43	13·1	44·5	2·2				
53	5·1	54·5	17·2	55	13·9	56·5	3·3				
60	7·1	61·5	18·0	62	14·4	63·5	3·9				
68	11·9	69·5	18·6	70	14·7	71·5	4·4				
80	12·9	81·5	19·3	82	14·7	83·5	5·1				
10	*U*	2·6	*U*	2·7	*U*	3·2	*U*				

(Die unter *U* angegebene Zahl bedeutet die beim Umschütteln abgegebenen ccm Gas.)

Tabelle 2a zu Figur 2.

Über den Einfluss eines vorhergehenden Erhitzens von verdünnten Eisenchloridlösungen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds. Die verdünnten Lösungen werden durch Erhitzen getötet.

Die Lösungen der vorigen Tabelle sind gekocht worden. Dabei ist

1. gelblich und klar, so gelb wie 0·0015-norm.,
2. massenhafte Abscheidung von gelbem Kolloid,
3. dunkelrotbraun, also stark hydrolysiert,
4. gelblich, die Lösung war früher farblos,
5. kaum noch sichtbar gelb,
6. farblos.

I		II		III		IV		V		VI	
t	ccm	*t*	ccm								
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	3·1	12·5	0								
28	10·2	24·5	0·5	keine Entwicklung							
40	12·6	41·5	1·3								
48	13·8	50	2·1	in 50 Minuten							
3·9	*U*	4·1	*U*								

(Die unter *U* angegebene Zahl bedeutet die beim Umschütteln abgegebenen ccm Gas.)

Tabelle 3 zu Figur 3.

Die Versuche zeigen den Einfluss eines wachsenden Zusatzes von Natriumhydrat zu der Eisenchloridlösung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds. Die Zersetzungsgeschwindigkeit geht mit steigendem Zusatz von Natriumhydrat durch ein Minimum.

Es wird eine Lösung hergestellt für:

1. 20 ccm $FeCl_3$ (Cl 1·52-norm.) + 30 ccm 1-norm. $NaOH$ + 0 HO, alles Eisen ist ausgefallen,
2. 20 ccm $FeCl_3$ (Cl 1·52-norm.) + 28 ccm 1-norm. $NaOH$ + 2 H_2O, alles Eisen fällt aus,
3. 20 ccm $FeCl_3$ (Cl 1·52-norm.) + 26 ccm 1-norm $NaOH$ + 4 H_2O, trüb,
4. 20 ccm $FeCl_3$ (Cl 1·52-norm.) + 22 ccm 1-norm. $NaOH$ + 8 H_2O, das Eisenhydroxyd bleibt geronnenen Teils in Lösung,
5. 20 ccm $FeCl_3$ (Cl 1·52-norm.) + 14 ccm 1-norm. $NaOH$ + 10 H_2O, klar gelöst,
6. 20 ccm $FeCl_3$ (Cl 1·52-norm.) + 0 ccm 1-norm. $NaOH$ + 10 H_2O, die Lösungen werden dann gekocht.

Davon je 10 ccm + 1 ccm H_2O_2.

Tabelle 3 zu Figur 3 (Fortsetzung).

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0·2	1·5	0·2	2·5	0·0	4	0·9	4·5	6·5	5	3·5	6
11·7	3·5	0·8	4·5	0·0	5·5	2·3	6·5	9·3	7	4·6	8
16·0	5·5	1·8	6·5	0·0	6·5	3·8	8·5	11·6	9	7·1	10
18·6	8·5	3·2	9·5	1·0	10·5	5·9	11·5	14·1	12	9·2	13
19·3	11·5	4·2	12·5	1·7	13·5	7·6	14·5	15·6	15	10·7	16
		5·8	16·0	2·6	17·0	9·2	17·5	15·9	18	11·9	19
		7·1	19·5	3·6	20·5	10·7	21·0			13·0	22·5
		8·9	25·0	5·0	26·0	12·6	26·5				
				5·5	28·0	13·3	29·0				
1·4	*U*	3·9	*U*	2·8	*U*	2·4	*U*	3·8	*U*	3·4	*U*

(Die unter *U* angegebene Zahl bedeutet die beim Umschütteln abgegebenen ccm Gas.)

Tabelle 3a zu Figur 3.

Über den Einfluss eines vorhergehenden Kochens der teilweise neutralisierten Eisenchloridlösung. Die noch hydralysierbaren Lösungen werden durch Kochen sehr beschädigt.

Die Lösungen werden kurze Zeit gekocht.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0	0	0	0	0·0	0	0	0	0·0	0	0·0	0
6·6	2	0	2	0	2	0·0	2	0·0	2	0·8	2
15·2	7	0·2	7	0	7	0·9	7	1·6	7	2·6	7
17·5	10	0·4	10	0	10	1·1	10	3·0	10	4·3	10
19·4	15	0·5	15	0	15	2·2	15	5·1	15	7·0	15
19·9	18	0·7	18	0	18	3·0	18	6·2	18	8·4	18
20·4	23	1·1	23	0	23	4·3	23	7·3	23	10·3	22
		1·4	29	0·2	29	5·6	29	8·5	29	12·1	29
		1·9	35	0·5	35	6·6	35	9·2	35		
1·8	*U*	3·7	*U*	3·4	*U*	4·8	*U*	4·4	*U*	5·5	*U*

(Die unter *U* angegebene Zahl bedeutet die beim Umschütteln abgegebenen ccm Gas.)

Tabelle 4 zu Figur 4.

Die Versuche zeigen den Einfluss eines wachsenden Zusatzes von Natriumhydrat zu der Eisenchloridlösung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds. Die Zersetzungsgeschwindgkeit geht mit steigendem Zusatz von Natriumhydrat durch ein Minimum.

Tabelle 4 zu Figur 4 (Fortsetzung).

Die Verhältnisse liegen wie bei Tabelle 3. Nur ist die $FeCl_3$-Lösung und die NaO_4-Lösung vierfach verdünnt worden. Zu je 10 ccm werden 1 ccm H_2O_2 zugesetzt.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0·0	0	0·0	0	0·0	0	0	0	0	0	0	0
9·1	5	0·2	6·5	0·0	7	0·0	7	1·2	7	6·8	8
14·6	10	1·8	11·5	0·0	12	0·4	12	4·5	13	11·4	13
16·5	14	3·1	15·5	0·1	16	1·0	16	6·1	17	13·4	17
18·4	19	4·9	20·5	0·5	21	1·9	21	7·7	21	15·1	22
19·2	22	6·0	23·5	0·8	24	2·3	24	8·6	24	16·0	25
19·8	28	7·5	29·5	1·5	30	3·2	30	10·0	30	17·3	31
20·2	34	8·7	35·5	1·9	36	3·8	36	11·0	36	17·9	37
20·6	41	9·8	42·5	2·4	43	4·4	43	11·7	43	18·6	44
		10·7	47·5	2·8	48	4·9	48	12·1	48		
		11·4	52·5	2·9	53	5·2	53				
		11·8	55·0	3·1	56						
1·4	*U*	2·3	*U*	2	*U*	2·1	*U*	2·1	*U*	2·7	*U*

(Die unter *U* angegebene Zahl bedeutet die beim Schütteln abgegebenen ccm Gas.)

Tabelle 4a zu Figur 4.

Über den Einfluss eines vorhergehenden Kochens der teilweise neutralisierten Eisenchloridlösung. Die noch hydrolysierbaren Lösungen werden durch Kochen sehr beschädigt.

Die Lösungen von Tabelle 4 wurden kurze Zeit gekocht.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2·5	6	0	6		6		6	0	6	0	6
5·5	8	0	8		8		8	0	8	0	8
10·0	12	0	12		12		12	0·1	12	0	12
12·7	16	0	16		16		16	1·4	16	0	16
15·2	21	0	21		21		21	2·9	21	0·2	21
16·3	24	0·2	24		24		24	3·0	24	0·6	24
17·2	28	0·5	28		28		28	3·6	28	1·0	28
18	33	0·8	33		33		33	4·4	33	1·4	33
18·6	40	1·3	40					5·2	40	1·8	40
1·4	*U*	2·1	*U*	0·9	*U*	1·5	*U*	1·7	*U*	2·0	*U*

(Die unter *U* angegebene Zahl bedeutet die beim Umschütteln abgegebenen ccm Gas.)

Tabelle 5 zu Figur 5.

Die Versuche zeigen den Einfluss eines Zusatzes von Natriumchlorid in steigender Konzentration zu einer Eisenchloridlösung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds. Die Zersetzungsgeschwindigkeit bleibt in erster Annäherung ungeändert.

Es wird eine Lösung hergestellt von:

1. 20 ccm $FeCl_3$ (Cl 0·6-norm.) + 0 ccm 5-norm. $NaCl$ + 30 H_2O,
2. 20 „ „ („ 0·6 „) + 1 „ 5 „ „ + 29 „
3. 20 „ „ („ 0·6 „) + 2 „ 5 „ „ + 28 „
4. 20 „ „ („ 0·6 „) + 5 „ 5 „ „ + 25 „
5. 20 „ „ („ 0·6 „) + 15 „ 5 „ „ + 15 „
6. 20 „ „ („ 0·6 „) + 30 „ 5 „ „ + 0 „

10 ccm davon + 1 ccm H_2O_2.

I		II		III		IV		V		IV	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1·8	5·5	1·5	5	1·4	4·5	1·3	4·5	0·7	4	0·3	3·5
4·5	8·5	4·1	8	3·3	7·5	2·9	7·0	2·0	6·5	1·2	6
8·1	13·0	7·4	13·5	7·0	12	6·0	11·5	4·9	11	3·5	10·5
10·7	18·0	9·7	17·5	9·8	17	8·9	16·5	7·9	16	6·1	15·5
11·8	23·0	11·1	22·5	11·7	22	11·0	21·5	9·8	21	8·0	20·5
13·4	26·0	12·2	25·5	12·9	25	11·9	24·5	11·2	24	9·5	23·5
14·4	31·0	12·8	30·5	14·2	30	13·1	29·5	12·4	29	10·8	28·5
15·4	34·0	13·3	33·5	14·8	33	13·8	32·5	13·2	32	11·7	31·5
3·3	*U*	3·0	*U*	3·9	*U*	4·9	*U*	4·2	*U*	4·6	*U*

(Die unter *U* angegebene Zahl bedeutet die beim Umschütteln abgegebenen ccm Gas.)

Tabelle 6 zu Figur 6.

Die Versuche zeigen die Einwirkung einer Steigerung der Konzentration des Alkalis auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in einer mittelstark durch Glycerin geschützten negativen Eisenhydroxydlösung. Mit steigender Konzentration des Alkalis tritt immer deutlicher der Typ der Ferratbeschleunigung auf. Es werden elf Lösungen hergestellt.

Je 10 ccm enthalten: 0·042 g *Fe*, 0·76 g Glycerin, gelöst in Kalilauge, die bei:

1. 0·004-norm., 2. 0·01-norm., 3. 0·02-norm., 4. 0·03-norm., 5. 0·05-norm., 6. 0·1-norm., 7. 0·14-norm., 8. 0·4-norm., 9. 0·6-norm., 10. 1·0-norm., 11. 1·2-norm. ist.

Tabelle 6 zu Figur 6 (Fortsetzung).

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4·7	4	2·6	1	8·2	4	7·0	1·5	13·8	4	6·2	0·5
7·6	7	5·6	2·5	12·8	7	10·2	2·5	18·7	7	11·9	1·5
11·6	14	8·8	4·5	18·5	14	15·5	4·5	22·6	14	15·2	2·5
13·9	20	11·3	7·0	20·7	20	18·4	6·5	23·1	20	19·0	5·5
16·3	30	15·3	14·5	22·0	30	19·9	8·0	·	30	10·1	8·5
		16·9	16·0			21·6	12·5			20·1	12·0
		17·3	25·0			21·8	15·0			20·1	21·0
						21·9	24·0				

VII		VIII		IX		X		XI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*.
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	4	11·3	0·5	11·8	3·5	6·2	0·25	10·2	3·5
18·5	7	11·6	1·5	—	6·5	9·8	0·5		6·5
—	14	11·6	4·5	—	13·5	11·2	1·0		
—	20			—		11·3	1·5		
—	30								

Tabelle 7 zu Figur 7.

Der Zweck des folgenden Versuchssystems ist es, durch Variation der Konzentration des Glycerins sowohl wie der Kalilauge den Einfluss dieser beiden Komponenten auf die Beschleunigerwirkung im Systeme festzulegen. Dazu wird die Kalilauge in sechs, das Glycerin in fünf Konzentrationen angewandt, zusammen 30 Kurven. Die Lösungen enthalten auf 100 ccm je 0·48 g *Fe*. Die Serien sind eingeteilt nach Konzentration von Glycerin, und zwar enthält:

Serie I 1 ccm, II 2 ccm, III 5 ccm, IV 10 ccm, V 20 ccm.

In jeder Serie variiert die Normalität der freien Kalilauge, und zwar ist sie bei:

1 0·05-, 2 0·1-, 3 0·25-, 4 0·5-, 5 1·00-, 6 2·3 fach normal.

Kurve 5 von Serie IV enthält also:

0·48 g *Fe* und 10 ccm Glycerin, gelöst in 100 ccm 1·0 fach normaler Kalilauge.

Serie I.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5·6	3·0	3·4	2·5	6·0	2·5	2·7	2·0	4·5	2·0	0·5	1·5
10·7	5·0	8·9	4·5	14·5	4·5	10·6	4·5	13·5	4·2	2·3	4·0
14·4	7·0	18·2	6·7	22·5	6·5	16·7	6·0	18·7	6·0	5·0	5·0

Das $Fe(OH)_3$ ist bei 1, 2, 3, 4 ausgefallen.

I		II		III		IV		V		VI	
22·7	9·0	24·6	9·0	27·5	8·5	21·0	8·5	23·4	8·0	9·0	8·0
25·2	11·0	27·7	11·2	31·2	10·5	23·7	10·0	26·4	10·0	12·4	10·0
28·1	13·2	30·7	13·5	36·0	12·5	25·7	12·5	28·7	12·2	15·5	12·0
32·2	17·2	34·9	17·5	37·8	17·5	28·4	18·0	32·7	18·2	20·5	19·0
6·0	*U*	4·0	*U*	3·2	*U*	4·3	*U*	3·9	*U*	9·0	*U*

Tabelle 7 zu Figur 7 (Fortsetzung).

Serie II.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1·9	4·0	0·8	3·0	1·6	2·0	1·8	2·0	2·0	2·0	1·5	1·0
5·0	6·5	3·2	6·0	7·7	5·0	5·8	4·5	6·4	4·5	7·2	4·0
7·3	8·0	5·8	7·2	11·6	6·5	8·6	6·5	9·6	6·0	9·8	5·0
9·0	9·5	9·0	9·0	15·4	8·0	11·6	7·5	12·4	7·5	11·0	7·0
11·0	11·0	12·1	10·0	19·1	9·5	14·3	9·5	15·7	9·0	12·4	8·0
12·8	12·5	15·0	12·0	22·1	11·0	16·5	10·5	18·5	10·5	13·2	10·0
Die mittelsten Gefässe enthalten die rötesten Lösungen.											
15·0	15·0	19·3	14·0	26·2	13·5	19·3	13·5	22·3	13·0	14·0	12·0
16·4	16·5	21·5	16·0	27·9	15·0	20·5	14·5	24·2	14·5	14·4	14·0
17·5	18·0	23·7	17·5	29·6	17·0	21·5	16·5	25·7	16·0	14·7	15·5
20·5	20·0	27·0	20·0	32·6	21·0	24·0	21·5	28·2	22·0	16·2	22·0
18·5	*U*	12·5	*U*	9·5	*U*	10·5	*U*	8·0	*U*	7·1	*U*

Serie III.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2·1	4·2	2·5	3·5	4·0	3·5	11·2	2·5	12·7	1·25	5·3	0·5
3·4	5·0	4·3	5·5	8·4	4·0	16·3	3·5	18·8	2·4	8·4	2·0
5·1	6·5	6·2	6·0	12·6	5·0	19·4	4·5	21·2	3·4	10·0	3·0
7·1	7·0	8·3	7·0	15·8	6·0	21·5	5·5	22·6	4·4	11·3	4·0
9·4	8·5	11·0	8·0	19·3	7·5	23·5	7·0	23·7	6·0	12·5	5·5
13·1	10·0	14·0	9·5	22·5	9·0	25·0	8·5	24·6	7·5	13·5	7·0
5 und 6 sind wieder hell geworden, 3 ist noch stark rot.											
18·8	12·5	18·4	12·0	26·0	11·5	26·0	11·0	25·2	10·0	14·5	9·5
22·3	14·0	20·5	18·5	27·4	13·0	26·5	12·5	25·7	11·5	14·9	11·0
24·6	15·5	23·0	15·5	29·5	15·5	27·0	15·5	26·7	15·5	16·0	15·0
12·0	*U*	16·7	*U*	12·5	*U*	6·0	*U*	5·5	*U*	5·0	*U*

Serie IV.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1·5	4·3	2·4	3·4	4·5	3·0	5·0	2·5	5·7	1·8	4·3	1·5
2·2	5·3	3·2	4·4	7·1	4·0	8·1	3·5	8·2	2·8	5·4	2·5
3·1	6·3	4·4	5·4	10·0	5·0	10·8	4·5	9·6	3·8	6·1	3·5
4·4	7·3	—	—	12·1	6·0	12·3	5·5	10·5	4·8	6·8	4·5
5·6	8·3	7·0	7·4	14·0	7·0	13·4	6·5	11·4	5·8	7·2	5·5
6 ist wieder farblos; 5 wird heller.											
7·8	9·7	9·5	9·3	16·9	8·5	14·6	8·0	12·6	7·8	8·4	7·5
10·0	11·3	11·8	10·8	18·7	10·0	15·4	9·8	13·4	9·3	9·0	9·0
12·6	13·5	14·8	13·0	20·4	12·5	16·1	12·0	14·5	11·5	9·8	11·3
14·6	15·0	16·6	14·5	21·4	13·8	16·4	13·3	15·3	13·0	10·0	12·8
17·6	17·5	19·1	17·0	22·8	16·3	17·2	16·0	16·4	15·5	11·0	15·3
19·1	19·0	20·8	19·0	24·0	19·0	17·6	19·5	18·0	20·3	12·4	20·7
16·5	*U*	19·9	*U*	17·5	*U*	13·0	*U*	12·7	*U*	9·0	*U*

Tabelle 7 zu Figur 7 (Fortsetzung).

Serie V.

I		II		III		IV		V		
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
1·9	3·3	2·0	2·8	4·7	2·3	7·4	2·0	10·7	1·8	
3·3	4·5	3·8	4·0	9·0	3·5	12·4	3·3	14·2	3·0	
5·0	5·8	6·2	5·3	12·7	4·8	15·2	4·5	16·2	4·3	5 hell
7·0	7·0	8·4	6·5	15·7	6·0	17·0	5·8	17·7	5·5	
8·7	8·3	10·6	7·8	18·3	7·3	18·2	7·0	18·4	6·8	4 hell
10·4	9·5	12·9	9·0	20·0	8·5	18·9	8·3	16·2	8·0	
12·0	10·8	14·6	10·3	21·3	9·8	19·7	9·5	19·8	9·3	3 heller
13·7	12·0	16·3	11·5	22·3	11·0	20·1	10·8	20·2	10·5	
15·3	13·5	18·6	13·5	24·0	13·5	20·4	14·3	21·1	14·5	
14·0	*U*	20·8	*U*	16·1	*U*	8·8	*U*	6·9	*U*	

Tabelle 8 zu Figur 8.

Der Zweck des folgenden Versuchssystems ist es, durch Variation der Konzentration des Glycerins sowohl wie der Natronlauge den Einfluss dieser beiden Komponenten auf die Beschleunigerwirkung im Systeme festzulegen. Dazu wird die Natronlauge in sechs, das Glycerin in vier Konzentrationen angewandt, zusammen 24 Kurven. Die Lösungen enthalten auf 100 ccm je 0·48 g *Fe*. Die Serien sind eingeteilt nach der Konzentration von Glycerin, und zwar enthält:

Serie I 1 ccm, II 2 ccm, III 5 ccm, IV 10 ccm.

In jeder Serie variiert die Normalität der freien Natronlauge, und zwar ist sie bei:

1 0·05-, 2 0·1-, 3 0·25-, 4 0·5-, 5 1·00-, 6 2·3fach normal.

Kurve 5 von Serie IV enthält also:

0·48 g *Fe* und 10 ccm Glycerin gelöst in 100 ccm 1·0fach normaler Natronlauge.

Serie I.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
1·1	6	0·1	6	1·5	5	1·9	4	1·3	3·5	0·4	3
2·6	10	1·8	10	4·5	9	3·2	8	2·5	7·5	1·2	7
4·8	14	4·8	14	9·4	13	6·6	12	5·0	11·5	2·1	11
7·9	18	9·4	18	14·5	17	10·8	16	7·5	15·5	3·6	15
10·9	21	13·2	21	17·6	20	13·5	19	9·4	18·5	5·2	18
14	24	17·1	24	20	23	15·9	22	11·2	21·5	7·0	21
16·2	26	20	27	22.5	27	19·7	27	15·5	27	11·1	27
16	*U*	12	*U*	6	*U*	15	*U*	14	*U*	13	*U*

Tabelle 8 zu Figur 8 (Fortsetzung).

Serie II.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
4	7	3·4	6	4·4	5	3·3	4	3·6	3	5·6	2
9·8	11	9·4	10	11·4	9	12·0	8	11·9	7	16·8	6
12·5	13	12·6	12	14·4	11	16·0	10	14·9	9	17·8	8
6 wird hell.											
14·5	15	15·3	14	17·4	13	19·3	12	17·5	11	18·6	10
16·8	18	19·1	17	21·1	16	23·5	15	20·6	14	19·0	13
18·4	20	21·1	19	23·1	18	25·5	17	22·5	16	19·2	15
21·6	23	23·6	22	25·6	21	28·0	20	25·0	19	19·6	18
23·3	25	26·4	24·5	28·1	24	30·5	24	27·5	24	20·0	23
8	*U*	7	*U*	4·4	*U*	7	*U*	7	*U*	3	*U*

Das $FeOH_3$ ist bei 1, 2, 3, 4, 5 ausgefallen.

Serie III.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
1·2	5	1·6	5	1·6	4	3·5	3	4·3	3	5·0	2
2	6·5	2·3	6·5	3·6	5·5	7·7	4·5	7·8	4·5	6·4	3·5
6 wird farblos.											
3·2	8·5	3·5	8·5	6·6	7·5	11·9	6·5	12·8	6·5	7·4	5·5
4·7	10	4·8	10	9·1	9	16·3	8	15·1	8	7·9	7
5 wird farblos.											
8	14	8·4	14	14·4	13	22·7	12	18·5	12	9·4	11
11·3	18	12·5	18	18·8	17	26·3	16	20·3	16	10·7	15
13·8	21	15	21	21·1	20	27·8	19	21·3	19	10·9	18
15·1	23	16·4	23	25·7	22	29·0	22	22·2	22		
15	*U*	19	*U*	8	*U*	9	*U*	10	*U*	10	*U*

Serie IV.

I		II		III		IV		V		VI	
ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*
3·5	6	6·4	5	11·2	4	15	3	9·5	2	16·5	1·5
6 ist farblos.											
6·2	8	10·3	7	16·3	6	21·5	5	20·3	4	18·1	3·5
9	10	14·4	9	20·7	8	26·2	7	23·1	6	18·6	5·5
5 ist schon hell.											
11·5	12	17·1	11	23	10	27·5	9	24·1	8	19	7·5
14·6	15	20·7	14	26·3	13	29·7	12	25·0	11	19	10·5
17·7	18·5	24·4	17·5	28·7	16·5	30·1	15·5	25·5	14·5	19	11
18·7	20	26	19	34·2	18	30·3	17	25·6	16	19	15·5
9	*U*	7	*U*	2	*U*	3	*U*	4	*U*	2	*U*

Über Absorptionsspektra im Ultraviolett der Nitroverbindungen.

Von

N. Zelinsky und N. Rosanoff.

(Aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 9. 11.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage über Absorptionsspektra im Ultraviolett einiger Nitroverbindungen der fetten und fett-aromatischen Reihe, die bisher wenig oder überhaupt nicht in dieser Richtung untersucht worden sind. Die Untersuchungsmethode, welche zuerst von Hartley[1]) angewendet wurde, besteht in folgendem: Lösungen von bestimmter Konzentration werden optisch durch Photographieren ihrer Absorptionsspektra auf besonders empfindlichen Platten untersucht. Zu unserer Verfügung standen ein Spektrograph von Hilger (London) und empfindliche Platten *B* der Firma Wratten & Wainwright (Croydon-England). Das Spektrum erhielten wir mittels eines elektrischen Bogens zwischen einer Kupfer- und einer Eisenelektrode; bei Anwendung von zwei Metallen erhält man ein an Linien reicheres Spektrum, wodurch die Ablesungen wesentlich erleichtert werden. Bei unsern Versuchen wurden für alle Lösungen Schichten von bestimmter Dicke, und zwar 1, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 20, 30, 40 und 50 mm gewählt. Das Gebiet des Spektrums, welches wir mittels des Hilgerschen Apparats erhielten, erstreckte sich von 740 $\mu\mu$ im sichtbaren bis 212 $\mu\mu$ im ultravioletten Teile. Die Ablesung geschah mittels einer auf jeder Platte mit photographierten Skala, welche in den Spektrographen eingestellt und auf bestimmte Linien geeicht war und nach je 10 bis 15 Aufnahmen kontrolliert wurde. Die so erhaltenen Spektrogramme wurden graphisch dargestellt, indem auf die *X*-Achse eine der Wellenlänge umgekehrt und der Schwingungszahl direkt proportionale Grösse, auf der *Y*-Achse der Logarithmus der Schichtdicke eingetragen wurde. Die

[1]) Journ. Chem. Soc. 47, 685 (1885).

auf diese Weise erhaltenen Absorptionskurven stellten gleichzeitig die Dämpfung bestimmter Schwingungen dar. Um die Kurven untereinander und auch mit Kurven, die von andern Forschern in letzter Zeit erhalten worden sind, vergleichen zu können, mussten wir die Konzentrationen in einem bestimmten Masse ($^1/_{10\,000}$-norm.) ausdrücken und die Schichtdicke dementsprechend umrechnen.

Es wurden folgende Verbindungen untersucht: Nitromethan, Nitroäthan, primäres Nitropropan, sekundäres Nitropropan, Tetranitromethan, Phenylnitromethan, Hexahydrophenylnitromethan, Nitrohexamethylen, 1—1-Methylnitrohexamethylen und 1—1-Methylnitropentamethylen. Von diesen Verbindungen sind bisher nur Nitromethan und Nitroäthan in dieser Richtung untersucht worden. In Anbetracht der Verschiedenheit der Ergebnisse der Untersuchungen von Baly[1]) und Hedley[2]) sahen wir uns genötigt, ihre Versuche zu wiederholen.

Figg. 1 und 2 stellen die Absorptionskurven des Nitromethans in wässeriger und Alkohollösung dar. Aus denselben ist zu ersehen, dass die Absorption, wie auch zu erwarten war, bei Ersatz des freien Nitromethans durch dessen Natriumsalz, welchem als Isonitroverbindung eine ungesättigte Konstitution zugeschrieben ist, bedeutend zunimmt.

I Nitromethan in wässeriger Lösung.
II Nitromethan + $NaOH$ in wässeriger Lösung.

Fig. 1.

Fig. 3 stellt die Absorptionskurve des Nitroäthans und seiner Natriumverbindung in alkoholischer Lösung dar. Wie zu ersehen ist

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 1747 (1908).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1195 (1908).

I Nitromethan in alkoholischer Lösung.
II Nitromethan + CH_3ONa in alkoholischer Lösung.

Fig. 2.

geht die selektive Absorption der freien Nitroverbindung bei der Isonitroverbindung in eine kontinuierliche über. Beim Vergleichen der Absorptionskurven des Nitromethans und Nitroäthans kann man konstatieren, dass der Charakter derselben im allgemeinen der gleiche bleibt, dass aber der Absorptionsstreifen beim Nitroäthan sich mehr nach dem sichtbaren Teile des Spektrums verschiebt, was mit der Grösse des Moleküls im Zusammenhang stehen dürfte: während das

I Nitroäthan in alkoholischer Lösung.
II Nitroäthan + CH_3ONa in alkoholischer Lösung.

Fig. 3.

Absorptionsmaximum des Nitromethans bei $1/\lambda = 3720$ liegt, beträgt dasselbe beim Nitroäthan $1/\lambda = 3640$.

Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass das freie Nitromethan und Nitroäthan eine selektive Absorption besitzen, wodurch die Versuche von Baly bestätigt sind.

Fig. 4 stellt die Absorptionskurve des primären Nitropropans $CH_3—CH_2—CH_2—NO_2$ dar; die selektive Absorption der freien Nitroverbindung verschiebt sich noch weiter zum sichtbaren Teile des Spektrums hin, als es bei dem Nitromethan und Nitroäthan der Fall war: das Absorptionsmaximum liegt hier bei $1/\lambda = 3600$.

I Nitropropan in alkoholischer Lösung.
II Nitropropan + CH_3ONa in alkoholischer Lösung.

Fig. 4.

Ein anderes Verhältnis erhält man bei der Untersuchung der Absorptionsspektra des sekundären Nitropropans, $CH_3—CH.NO_2—CH_3$, welche durch Fig. 5 dargestellt sind. Das sekundäre Nitropropan ergibt in freiem Zustande eine etwas grössere allgemeine Absorption als die primäre Nitroverbindung. Seine Natriumverbindung gibt gleichfalls eine grössere, und zwar selektive Absorption, deren Maximum bei $1/\lambda = 3500$ liegt.

Die grössere Absorption des Nitroisopropans steht wahrscheinlich damit im Zusammenhange, dass sein frisch bereitetes Natriumsalz sowohl in wässeriger, wie alkoholischer Lösung gelb gefärbt ist.

Auf Fig. 5 ist gleichzeitig die Absorptionskurve des Tetranitromethans dargestellt, dessen selektive Absorption im Vergleiche zu der des freien Nitromethans stark zum sichtbaren Teile des Spektrums hin verschoben ist; ihr Maximum liegt bei $1/\lambda = 2975$.

I Sekundäres Nitropropan in alkoholischer Lösung.
II Sekundäres Nitropropan + CH_3ONa in alkoholischer Lösung.
III Tetranitromethan in alkoholischer Lösung.

Fig. 5.

Fig. 6 stellt das Absorptionsspektrum des Phenylnitromethans dar, welches nach Holleman[1]) durch Einwirkung von Silbernitrit auf Benzylchlorid erhalten wurde. Aus dem gereinigten Natriumsalz wurde die freie Nitroverbindung dargestellt, welche bei 119° (14 mm) sott und

I Phenylnitromethan in alkoholischer Lösung.
II Phenylnitromethan + CH_3ONa in alkoholischer Lösung.

Fig. 6.

[1]) Rec. **13**, 405.

folgende Konstanten ergab: $d_4^{20} = 1{\cdot}1601$; $n_D^{20°} = 1{\cdot}5310$. Molrefraktion gefunden 36·56, berechnet 36·71.

Der Absorptionscharakter des Phenylnitromethans ist, wie aus Fig. 6 zu ersehen ist, dem der primären Nitroverbindungen ähnlich. Das Maximum der Absorption liegt bei $1/\lambda = 3465$. Die charakteristischen Eigentümlichkeiten des aromatischen Kerns treten hier, abgesehen von der starken Absorption, nicht zutage. Zum Vergleiche war es von Interesse das Hexahydrophenylnitromethan[1]) zu untersuchen; Fig. 7 stellt die Absorptionskurve desselben, sowie seines Salzes dar. Hier tritt die selektive Absorption nur bei der Natriumverbindung auf, während die freie Nitroverbindung eine erhebliche allgemeine Absorption zeigt; das Absorptionsmaximum des Salzes liegt bei $1/\lambda = 3440$.

I Hexahydrophenylnitromethan in alkoholischer Lösung.
II Hexahydrophenylnitromethan + CH_3ONa in alkoholischer Lösung.

Fig. 7.

Das sekundäre Nitrozyklohexan (Hexahydronitrobenzol) $C_6H_{11}—NO_2$ weist eine Absorptionskurve auf, welche durch Fig. 8 dargestellt ist. Hier treten bei der freien Verbindung zwei Absorptionsstreifen auf mit dem Maximum bei $1/\lambda = 3500$ und 3720; das Salz ergibt dagegen eine kontinuierliche Absorption.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2678 (1908).

I Nitrozyklohexan in alkoholischer Lösung.
II Nitrozyklohexan + CH_3ONa in alkoholischer Lösung.

Fig. 8.

Ein ähnliches Absorptionsbild ergibt auch die tertiäre Nitroverbindung[1]) 1.1-Methylnitrozyklohexan, $C_6H_{10}<{CH_3 \atop NO_2}$, welches durch Fig. 9 wiedergegeben ist. Die beiden Absorptionsmaxima liegen bei $1/\lambda = 3550$ und 3740.

1·1-Methylnitrozyklohexan in alkoholischer Lösung.

Fig. 9.

[1]) Diese Verbindung wurde mir von S. Namjetkin zur Verfügung gestellt, dem ich auch an dieser Stelle besten Dank ausspreche.

Die tertiäre Nitroverbindung des fünfgliedrigen Rings, 1.1-Methyl-nitrozyklopentan, $C_5H_8 < \begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}$, ergibt im Vergleich mit dem vorigen Falle, wie aus Fig. 10 zu ersehen ist, nur einen Absorptionsstreifen mit dem Maximum bei $1/\lambda = 3570$.

1·1-Methylnitrozyklopentan in alkoholischer Lösung.
Fig. 10.

Die beiden tertiären Verbindungen, 1.1-Methylnitrozyklohexan und 1.1-Methylnitrozyklopentan, verändern ihre Absorption bei Gegenwart von Natriummethylat in alkoholischer Lösung nicht; ihre Absorptionskurven stimmen mit den der freien Verbindungen (Figg. 9 und 10) vollständig überein.

Die Einführung der Nitrogruppe in fette Verbindungen verstärkt ihre allgemeine Absorption in erheblichem Masse und bewirkt eine selektive Absorption, welche nicht als Folge der chinoiden Gruppierung, wie von Hedley[1]) angenommen wird, aufzufassen ist, sondern auf eine Erscheinung, welche Baly[2]) durch Schwingungen im Innern der Moleküle zu erklären sucht, zurückgeführt werden muss. Dieser Zustand, der von Baly als Isorrhopesis bezeichnet wird, ist als Folge der restierenden Valenz der Nitrogruppe aufzufassen. Von diesem Standpunkte aus darf ein prinzipieller Unterschied im Charakter der Absorption der Mono- und der Dinitroverbindungen nicht bestehen. Im Gegensatz hierzu hat Hedley für das Nitromethan keine selektive Ab-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1203 (1908).
[2]) Journ. Chem. Soc. 87, 1332 (1905).

sorption gefunden, was jedoch durch die Versuche von Baly und durch unsere Beobachtungen widerlegt ist.

Beim Übergang zu den Absorptionspektren der Nitroverbindungen der hydroaromatischen Reihe finden wir dasselbe Bild. Durch Einführung der Nitrogruppe in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe wird die Absorption stark nach dem sichtbaren Teile des Spektrums hin verschoben, und es treten Absorptionsstreifen auf, die bei den Kohlenwasserstoffen selbst nicht vorhanden sind. Zum Vergleich seien hier die Absorptionskurven einiger Kohlenwasserstoffe, welche den oben angeführten Nitroverbindungen entsprechen, angegeben.

I Hexamethylen[1].
II Methylhexamethylen.
III Methylpentamethylen.

Fig. 11.

Bei der Betrachtung des Absorptionsspektrums des Benzols mit seinen bekannten charakteristischen Streifen und beim Vergleich mit den Spektren von dessen Nitroverbindungen, welche alle eine geringere Anzahl von Absorptionsstreifen zeigen, muss man die Annahme einer chinoiden Gruppierung im Molekül beim Auftreten einer Färbung in diesem Falle aufgeben, wie das auch Baly[2]) und seine Mitarbeiter auf Grund ihrer letzten Untersuchungen tun. Die Einführung der Nitrogruppe in den Benzolkern neutralisiert anscheinend die restierende Valenz des Kerns; die Erscheinung der Intramolekularschwingungen wird abgeschwächt, wodurch eine Abnahme der Zahl der Absorptions-

[1]) Journ. Chem. Soc. **97**, 570 (1910).

[2]) Loc. cit.

streifen verursacht wird. Die hydroaromatischen Verbindungen, welche keine restierende Valenz besitzen, stimmen auch hier vollständig mit den fetten Verbindungen überein; die Einführung der Nitrogruppe verstärkt hier den dynamischen Zustand der Moleküle, wodurch das Auftreten von Absorptionsbanden hervorgerufen wird.

Auf Grund des zahlreichen Materials auf dem Gebiete der Kohlenwasserstoffe, sowie komplizierterer organischer Verbindungen, das wir gesammelt haben und in nächster Zeit veröffentlichen werden, kommen wir zu dem Schluss, dass die selektive und allgemeine Absorption mit der Spannung, welche im Molekül herrscht, in engem Zusammenhange steht; dieselbe kann sowohl von dem ungesättigten Charakter der Verbindung als auch von der Spannung im Molekül abhängen, oder, mit andern Worten, das spektrochemische Verhalten steht in engem Zusammenhange mit dem dynamischen Zustande des Stoffs.

Bücherschau.

Die elektrochemischen Patentschriften der Vereinigten Staaten von Amerika. Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt von P. Ferchland. I. Bd. Elektrothermische Verfahren und Apparate; Entladungen durch Gase. (Monographien über angewandte Elektrochemie, XXXIII. Bd.) Halle a. S., W. Knapp, 1910. Preis M. 12.—.

Es ist bereits mehrfach Gelegenheit gewesen, auf die verdienstlichen Zusammenstellungen des Verfassers hinzuweisen, durch welche er die unbequem zugängliche Patentliteratur auf bestimmten Gebieten in übersichtliche Ordnung gebracht hat. Der vorliegende Band schliesst sich in Einrichtung und Inhalt den frühern durchaus an. *W. O.*

Das Wesen der Enzymwirkung von W. M. Bayliss, deutsch von K. Schorr. 91 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1910. Preis M. 3.—.

Dies ist eine vortreffliche Monographie des im Titel verzeichneten Gegenstandes, welche auf vollkommen exaktwissenschaftlicher Basis beruht und nach den Methoden der gegenwärtigen chemischen Dynamik das Problem in weitem Umfange bearbeitet. Der Verfasser gibt am Schlusse seines Buches eine Zusammenfassung der Resultate, die ich hier folgen lasse, da sie den Inhalt des Werkes vollkommen sachgemäss wiedergibt:

Der lebende Organismus ist mit Hilfe der Enzyme imstande, unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen und mit mässigen Konzentrationen von Säuren und Laugen eine Reihe chemischer Reaktionen ablaufen zu lassen, die, ausserhalb des Organismus, hohe Temperatur oder kräftige Reagenzien benötigen.

Ein sorgfältiges Studium dieser Enzyme zeigt, dass sie den gewöhnlichen Gesetzen katalytischer Prozesse gehorchen. Gewisse Abweichungen vom Verhalten der meisten anorganischen Katalysatoren sind, wie nachgewiesen wurde, durch den kolloiden Charakter der Enzyme begründet. Denn dieser hat zur Folge, dass sich die Reaktionen in einem heterogenen Systeme abspielen, so dass die verschiedenen Erscheinungen, welche durch eine Oberflächenwirkung hervorgerufen werden, hier merklich hervortreten. Sofern die Enzyme hitzempfindlich sind und mehr oder weniger schnell durch Hitze zerstört werden, zeigen sie die Erscheinung des sogenannten Temperaturoptimums. Diese Zerstörbarkeit durch Hitze ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine Folge ihrer organisch-kolloiden Natur. Soviel wir wissen, verlaufen in der Natur die von Enzymen katalytisch beschleunigten Reaktionen reversibel; da sie aber bei der Untersuchung in vitro in Gegenwart eines Überschusses von Wasser sich abspielen, liegt hier das Gleichgewicht gewöhnlich fast ganz auf der Seite der vollständigen Hydrolyse. Aus diesem reversiblen Charakter der Reaktionen folgt, dass Enzyme auch synthetische Wirkung ausüben können. Es wurden Gründe für die Annahme erbracht, dass jene „Verbindung" von Enzym und Substrat, die man allgemein als Vorbedingung der eigentlichen Enzymwirkung betrachtet, den Charakter einer kolloiden Adsorptionsverbindung besitzt. Durch das Vorhandensein derartiger Verhältnisse wird die Exponentialform des Gesetzes er-

klärt, welches die Beziehung zwischen Konzentration und Wirksamkeit des Enzyms ausdrückt. — Autokatalyse, sowohl positive wie negative, beeinflussen in beträchtlichem Masse die im Verlaufe der Enzymwirkung auftretenden Schwankungen der Aktivität. Diese Schwankungen der „Aktivität" des Enzyms sind der hauptsächlichste Grund für die Abweichungen, welche die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der einfachen unimolekularen Formel aufweist, wenn die Reaktion, wie es gewöhnlich der Fall ist, sich in Gegenwart eines Überschusses von Wasser abspielt. *W. O.*

Tafeln zum Gebrauche bei der Bestimmung von Brechungsindices nach der Methode der konstanten Deviation von 40° von J. F. Eijkman. Groningen, Gebrüder Hoitema, 1909. Preis M. 6.—.

Der Verfasser hat eine Methode zur Bestimmung von Brechungskoeffizienten ausgearbeitet, welche in einem gewissen Gegensatze zu der üblichen Methode steht, nach welcher man das Prisma in das Minimum der Ablenkung stellt und mit dem Beobachtungsfernrohr dem gebrochenen Strahl folgt, um seinen Ablenkungswinkel festzustellen. Bei seinem Verfahren wird eine konstante Ablenkung von 40° dadurch hergestellt, dass man das Prisma nicht auf das Minimum der Ablenkung einstellt, sondern in eine der beiden Stellungen bringt, welche eine bestimmte, konstante Ablenkung ergeben. Der Vorteil ist im allgemeinen der, dass die Bewegung des Prismas wesentlich grösser sein muss, als die Winkelbewegung des abgelenkten Strahles ist. Um nun die auf diese Weise erzielten Beobachtungen möglichst einfach zu berechnen, hat der Verfasser Tabellen ausgerechnet, welche die Brechungskoeffizienten aus den unmittelbaren Ablesungen von 10 zu 10 Minuten ergeben. Und zwar ist sowohl auf Verschiedenheit des Prismenwinkels wie natürlich auf Verschiedenheit des Brechungsvermögens des Prismas, bzw. seiner Füllung Rücksicht genommen worden. Die Beschreibung der Methode findet sich in der Zeitschrift für Instrumentenkunde von 1899 und in dem „Recueil des traveaux chimiques", XIII. Band, S. 14. *W. O.*

Die Evolution der Materie auf den Himmelskörpern, eine theoretische Ableitung des periodischen Systems von N. A. Morosoff. Autorisierte Übersetzung von B. Pines und Dr. Orechoff. 49 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1910. Preis M. 1.50.

Wiewohl der Verfasser mit seinen Spekulationen ziemlich weit ins Zeug geht und dadurch auf den ersten Anblick den Leser ein wenig abstösst, so scheint dem Berichterstatter doch einiges Beachtenswerte in diesen Darlegungen zu sein. Der Verfasser nimmt an, dass alle Elemente aus dem „Archonium" mit dem Atomgewicht 4, dem „Protohelium" mit dem Atomgewicht 2 und dem „Protowasserstoff" mit dem Atomgewicht 1 zusammengesetzt seien. Als konstruktiver Gedanke dient dabei die Anschauung der Strukturchemie, die Abweichungen der so erhaltenen runden Zahlen von den experimentell beobachteten Atomgewichten führt er auf die Mitwirkung von Elektronen oder ähnliche Einflüsse zurück, durch welche die ganzen Zahlen abgeändert worden sind. Die übrigen Einzelheiten muss man im Original nachsehen, die tatsächlich ein wenig günstiger ausfallen, als man nach diesen kurzen Andeutungen erwarten sollte. *W. O.*

Über fraktionierte Destillation mit Wasserdampf.

Von

A. Golodetz-Hamburg.

(Eingegangen am 28. 10. 11.)

Die fraktionierte Destillation von Flüssigkeitsgemischen mit Wasserdampf behufs Trennung der mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Substanzen von schwerer flüchtigen hat in der Laboratoriumspraxis bis jetzt keine besondere Verbreitung gefunden. Jedoch hat es nicht an Versuchen gefehlt, den Einfluss der Destillation im Dampf auf die Beschaffenheit der erhaltenen Destillate zu ermitteln.

Bereits im Jahre 1872 beobachteten Pierre und Pouchot[1]) bei ihren Versuchen über die Destillation eines Gemisches von Wasser mit verschiedenen Fettalkoholen aus Fuselöl, dass, wenn man statt der einzelnen Alkohole Gemische derselben, beispielsweise Isobutyl- und Amylalkohol mit Wasser destilliert, die Siedetemperatur nicht konstant bleibt, sondern sich in gewissen Grenzen, welche durch die Siedepunkte der einzelnen binären Kombinationen mit Wasser gegeben sind, verändert. Hierbei beobachteten die genannten Autoren, dass die ersten Portionen des Destillats mehr Isobutylalkohol, die letztere mehr Amylalkohol enthielten, und konnten somit einen merklichen fraktionierenden Einfluss der Destillation mit Wasser feststellen.

In seiner bekannten Arbeit über die Dampfspannung von Lösungen erörterte Konowalow[2]) diese Verhältnisse und fand, dass sie völlig mit den von ihm bei der Untersuchung der Dampfspannungen heterogener Gemische gefundenen übereinstimmen.

Im Jahre 1885 stellte Lazarus[3]) einige Versuche über die Destillation binärer Gemische von Benzol und Toluol mit Nitrobenzol und von Toluol mit Xylol durch Destillation mit Wasserdampf an. Es wurden hierbei sehr befriedigende Resultate erhalten, die Versuche waren jedoch ungenau und trugen nur einen vorläufigen Charakter.

In allerletzter Zeit wuchs das Interesse für diese Frage, da man angefangen hat, die Destillation mit Wasserdampf zur Fraktionierung von

[1]) Ann. Chim. Phys. **22** (1872); Lieb. Ann. **163**, 293.
[2]) Journ. Russ. phys.-chem Ges. 1884, S. 11.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 577.

ätherischen Ölen anzuwenden. So benutzten Hardie und Richens[1]) Wasserdampf zur fraktionierten Destillation eines Gemisches von gleichen Teilen Limonen (Siedepunkt 176°) und Citral (Siedepunkt 225°) und erzielten ausgezeichnete Resultate. Sie fanden, dass die Dampfdestillation, namentlich bei gleichzeitiger Verminderung des Drucks, eine bedeutend bessere Trennung bewerkstelligt als die Destillation mittels eines Dephlegmators.

Rechenberg[2]) machte in der Fabrik von Schimmel & Co. Versuche in grösserm Umfange, Kümmelöl mit und ohne Wasserdampf zu destillieren. Kümmelöl besteht bekanntlich aus fast gleichen Teilen Limonen (Siedep. 176°) und Karvon (Siedep. 233°). Auf Grund seiner Versuche kommt Rechenberg zu dem Schlusse, dass die Destillation mit Wasser gleichbedeutend ist mit einer gewöhnlichen Destillation im Vakuum.

Die Anwendung einer Kolonne verbessert in beiden Fällen die Resultate, jedoch fallen letztere unter Anwendung einer und derselben Kolonne bei der gewöhnlichen Destillation etwas besser aus.

Analoge Resultate erhielt auch Tichwinsky[3]). W. Geer[4]) benutzte die Destillation mit Dampf zur Analyse verschiedener Sorten Terpentin und erzielte befriedigende Resultate.

Alle diese Untersuchungen liefern jedoch keine Entscheidung der Frage, inwieweit die Fraktionierung durch Destillation mit Wasser als Verfahren zur Trennung flüssiger Gemische anwendbar ist.

Die Versuche von Lazarus sind, wie bereits erwähnt, nicht sehr genau und stellen nur vorläufige Versuche dar. Die Angaben von Geer bieten nur analytisches Material, die Untersuchungen von Hardie und Richens, Rechenberg und Tichwinski sind aber etwas einseitig, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Diese Autoren arbeiteten nur mit hochsiedenden Terpenen, wobei der grossen Differenz in den Siedepunkten der Bestandteile eine nur geringe Differenz der Siedepunkte (etwa nur 1 bis 1·5°) ihrer binären Gemische mit Wasser gegenüberstand.

2. Zum Vergleich der Destillation mit und ohne Wasserdampf benutzten sie Kolonnen von einer und derselben Höhe, ohne zu berücksichtigen, dass im ersten Falle die Destillation bei tieferer Temperatur vor sich geht, die Dämpfe einer geringern Dephlegmation unterworfen

---

[1]) Analyst 32, 197 (1907).

[2]) Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation. S. 383.

[3]) Mitteilungen des Polytechnikums zu Kiew 1909, 3.

[4]) Chem.-Zeitung 1909, 859.

werden und daher für denselben Effekt einen grössern Rektifikationsweg passieren müssen als im zweiten Falle.

Die vorliegende Arbeit bezweckt eine genauere und vielseitigere Untersuchung des Prozesses, welcher sich bei der fraktionierten Destillation der verschiedenen binären Gemische mittels Wasserdampf unter verschiedenen Bedingungen abspielt.

Für die Versuche wurden Gemische von Substanzen verwandt, die in Wasser sehr wenig oder gar nicht löslich sind. In solchen Fällen ist die Dampfspannung bei gegebener Temperatur gleich der Summe der Dampfspannungen beider Schichten — Wasser und Öl — bei derselben Temperatur. Dies bedingt einen einfachen Destillationsprozess und die Möglichkeit einer leichten theoretischen Interpretation der erhaltenen Resultate. Ferner führte ich die Destillation nicht mittels Wasserdampf durch, sondern setzte dem zu destillierenden Gemische Wasser zu. Hierbei liess ich mich von folgenden Erwägungen leiten:

1. Es ist erwünscht, im Destillationskolben zwei flüssige Phasen zu erhalten und somit die Bedingungen der Destillation eines tertiären heterogenen Gemisches herbeizuführen.

2. In gewissen Fällen kann der bei 100° eingeführte Dampf eine beträchtliche Überhitzung der Flüssigkeit, z. B. bei der Destillation eines Gemisches von Benzol und Toluol, welches bereits bei 69° zu sieden beginnt, hervorrufen.

3. Durch Zufügen von Wasser in flüssigem Zustand wird ein besonderer, zweiter Kochapparat unnötig, wodurch die Anlage einfacher wird.

4. Exzesse, wie sie beim Sieden von zwei flüssigen Schichten erwartet werden könnten, werden nicht beobachtet, die Destillation geht stets sehr ruhig vor sich[1]).

Indem ich mich für die Destillation mit Wasser statt mit Dampf entschied, fügte ich jedoch bei einigen Versuchen nur so viel Wasser hinzu, um nur die erste Komponente unter Zurücklassung der zweiten Komponente mit dem Wasser abzudestillieren.

In gewissem Grade ist der beschränkte Wasserzusatz auch rentabler, da hierbei weniger Wärme angewandt werden muss. Im übrigen übt die Menge des Wassers auf den Destillationsprozess selbst keinen merklichen Einfluss aus.

[1]) Das ist hauptsächlich in denjenigen Fällen zu befürchten, wo die obere Schicht aus Wasser, die untere aus einem schweren, hochsiedenden Öl besteht. Hier kann eine bedeutende Überhitzung und ein Schleudern entstehen. Das lässt sich jedoch vermeiden, wenn man den Brenner neigt und in der Nähe der Trennungsgrenze erwärmt.

Versuch I.

Benzol und Toluol.

Die Ausgangsmaterialien wurden durch Fraktionierung der Kahlbaumschen Präparate mittels der Hempelschen Kolonne erhalten. Nach den Untersuchungen von Naumann[1]) siedet Benzol mit Wasser bei 69·1° (bei 742 mm) und liefert einen Dampf mit einem Gehalt von 91·16% an Benzol. Toluol siedet mit Wasser bei 84° (752 mm), wobei der Dampf 80·3% Toluol aufweist. Diese Angaben stimmen mit denjenigen von Young[2]) gut überein. Zum Versuch wurde ein Gemisch von 300 g Benzol und 300 g Toluol benutzt. Die Mischung wurde mit 29 g destilliertem Wasser versetzt, d. h. mit so viel, als nötig war, um die ganze Menge Benzol mit Wasser abzudestillieren. Das Gesamtgewicht wurde sodann mittels eines hohen Birektifikators[3]) mit Aluminiumfüllung destilliert. Höhe der Füllung 74 cm. Druck 734 mm.

Ergebnisse:

bis 69°	246 g	90— 95°	4·5 g
69—70°	31 g	95—100°	6 g
70—75°	29 g	100—105°	8 g
75—80°	12 g	105—109°	35·5 g
80—85°	7 g	Toluol	247 g
85—90°	3 g		

Die letzte Fraktion stellte reines Toluol dar. Somit konnten aus 300 g Toluol 247 g zurückgewonnen werden. Die erste Fraktion enthielt ausser Wasser nur noch reines Benzol. Zur Kontrolle wurde diese Fraktion im Scheidetrichter von Wasser getrennt und sodann sorgfältig getrocknet. Die erhaltenen 217 g wurden aus einem Würzschen Kolben bei 746 mm Druck destilliert.

bis 79·6°	173 g
79·6—80°	31 g
80 —81·5°	8·5 g
Rückstand	1 g
Verlust	2·5 g

Die Angaben zeigen, dass die erste Fraktion ein genügend reines Benzol enthielt. Die Aufgabe der Zerlegung des Gemisches war somit erfüllt, wenn auch nicht vollkommen quantitativ. Bei einem höhern Rektifizierapparat wäre die Trennung sicherlich vollkommener. Im all-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1421 und 1819.

[2]) Fractional Destillation, S. 65 und 233.

[3]) Siehe meine Abhandlung: „Über fraktion. Destillation und neue Rektifizierapparate", Mitteilung des Polytechnikums zu Kiew 1911.

gemeinen war die Qualität des Rektifizierapparats auch hier von grossem Einfluss auf den Destillationsprozess. Ohne Dephlegmator wären die Ergebnisse bedeutend schlechter. Schon bei Anwendung eines Kugeldephlegmators standen die Ergebnisse den oben angeführten wesentlich nach.

Versuch II.

Für den Versuch wurde ein Gemisch von 50 g Benzol und 50 g Toluol verwendet, welches diesmal mit einem Überschuss von Wasser, und zwar mit 100 g desselben, versetzt war. Das Ganze wurde der Destillation mit einem fünfkugeligen Dephlegmator nach Lebel-Henninger von 50 cm Gesamthöhe destilliert. Thermometer im Dampf, Druck 751 mm. Destillation langsam (1 bis 2 Tropfen pro Sekunde). Ergebnis:

Thermometer	Destillat in g	Öl in g	Wasser in g	Wasser in g
69—70°	37	33·7	3·3	9
70—74°	12	10·7	1·3	10·8
74—79°	7	6	1	14·3
79—83°	16	12·9	3·1	19·3
Rückstand	124	34	—	—

Die erste und letzte Fraktion wurde durch Destillation analysiert. Erstere enthielt nach dem Trocknen 32 g und lieferte bei der Destillation:

bei:		
	79·8—80°	25·5 g
	80 —81°	5 g
	Rückstand	0·75 g
	Verlust	0·75 g
		32 g

Die letzte Fraktion, ebenfalls 32 g, lieferte nach der Destillation:

bis 109°	1 g
109—110°	30 g
Rückstand	1 g
	32 g

Auf diese Weise konnten von dem im Gemisch gewesenen Benzol 67·4%, vom Toluol 68% zurückgewonnen werden. Dieses Resultat ist zwar schlechter als das des Versuchs I, aber entschieden viel besser, als die Ausbeuten, welche von verschiedenen Autoren durch Destillation eines Benzol-Toluolgemisches mittels Kugeldephlegmators verschiedener Art erhalten wurden.

So bekam Lebel-Henninger[1]) sogar mit einem 15-kugeligen Apparat folgendes:

[1]) Wurtz-Dictionnaire Sup. II, Distillation.

bei 80—85°	38·5 %
85—105°	15·5 %
105—110°	44·3 %

Hierbei zeigte die erste Fraktion den Schmelzpunkt 2·3° und enthielt offenbar noch viel Toluol, während bei meinem Versuch durch Destillation mit Wasser die erste Fraktion dem Siedepunkte nach reines Benzol darstellte.

Dadurch ist festgestellt, dass für solche Gemische wie Benzol und Toluol die Destillation mit Wasser eine ausgezeichnete Trennung bewirkt und jedenfalls bessere Dienste leistet als eine gewöhnliche Destillation unter sonst gleichen Bedingungen.

In einer frühern Arbeit von mir[1]) wurde die Theorie der fraktionierten Destillation oder der Wirksamkeit des Dephlegmators ausführlich skizziert. Natürlich passen diese Theorien für den Fall der Destillation mit Wasser, wo wir nicht ein binäres homogenes, sondern ein ternäres heterogenes System vor uns haben, nicht ganz. Hier ist der Destillationsprozess selbst ein etwas anderer, folglich muss auch der Rektifikationsprozess ein anderer sein. Versuchen wir nun, ohne uns in allgemeine theoretische Erörterungen einzulassen, wozu das experimentelle Material noch nicht ausreicht, den Rektifikationsprozess wenigstens für Benzol-Toluolgemische etwas genauer ins Auge zu fassen.

Benzol und Toluol sind in Wasser fast unlöslich. Nehmen wir der Einfachheit halber an, sie wären darin ganz unlöslich. Wir werden dann im Kolben im ersten Moment der Destillation zwei Schichten haben: unten reines Wasser, oben ein Gemisch von Benzol und Toluol zu gleichen Teilen. Unter diesen Umständen liefert jede Schicht für sich Dampf von bestimmter Spannung, je nach der Temperatur, die Dampfspannung des gesamten Systems aber setzt sich nach dem Gesetz von Dalton aus dem Partialdruck der Bestandteile zusammen.

Die Dampfspannung von Wasser bei verschiedenen Temperaturen ist in den Tabellen von Landolt zu finden. Die Dampfspannung eines Gemisches von Benzol und Toluol lässt sich nach der Formel berechnen:

$$P = \frac{m P|a + (100 - m) P|b}{100},$$

wo $P|a$ und $P|b$ die Dampfspannungen der reinen Komponenten bei einer gegebenen Temperatur und so den Gehalt des Gemisches an dem ersten Bestandteil, ausgedrückt in Molekularprozenten, darstellen.

---

[1]) „Über fraktionierte Destillation im Laboratorium und über neue Rektifizierapparate." Mitteil. des Polytechnikums zu Kiew 1911.

Nach den Behauptungen von Young und Fortey[1]) gibt diese Formel für Gemische von chemisch verwandten Stoffen im allgemeinen und für Benzol und Toluol im speziellen sehr gute Resultate. Wenn man von derselben ausgeht, ist es leicht, zu berechnen, bei welcher Temperatur ein Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Toluol mit Wasser zu sieden beginnen wird. Ich fand die Temperatur zu 76°. Bei derselben ist die Dampfspannung des Wassers gleich 301 mm, die des Benzols (nach Kahlbaum)[2]) 659 mm, die des Toluols 251 mm, die berechnete Dampfspannung eines Gemisches von Benzol und Toluol zu gleichen Teilen — 471 mm, die Summe der Dampfspannungen beider Schichten — 771 mm. Es ist somit klar, dass bei diesem äussern Druck die Siedetemperatur des Gemisches 76° sein muss.

Bei einem besondern von mir angestellten Versuch betrug die Temperatur 77·5 bis 78°, war also etwas höher, aber dies erklärt sich durch die Dampfüberhitzung.

Bei dem angeführten Versuch der Destillation eines Benzol-Toluolgemisches mit Wasser ging in der Anfangsperiode aus dem Dephlegmator in den Kondensator ein Destillat über, welches ein reines Gemisch von Benzol und Wasser darstellte, und zwar destillierte dasselbe bei der dem Siedepunkte dieses binären Gemisches entsprechenden Temperatur 69·25° (760 mm). Unter diesen Umständen ist die Dampfspannung des Benzols gleich 760 — 226 = 534 mm. Auf diese Weise ergibt sich folgendes Bild: Der im Kolben gebildete und dann austretende Dampf enthält ein Gemisch von Benzol, Toluol und Wasser, wobei dieses Gemisch reicher an Benzol ist als das ursprüngliche. Der Partialdruck, der unter den gegebenen Umständen auf das Gemisch der Benzol- und Toluoldämpfe entfällt, beträgt 471 mm, die Temperatur — 76°. In dem Masse, wie das Dampfgemisch den Dephlegmator passiert, findet eine Rektifikation statt. Einerseits werden die Dämpfe infolge fraktionierter Dephlegmation von den weniger flüchtigen Anteilen befreit, anderseits findet durch den Prozess der wiederholten Destillation der Flüssigkeit und durch den entsprechenden Wärmeaustausch die Ausscheidung der flüchtigern Anteile statt. Der Vorgang erinnert an den bei der gewöhnlichen Destillation stattfindenden Prozess, weist aber immerhin einen wesentlichen Unterschied auf. Unter gewöhnlichen Bedingungen ändern sich im Dephlegmator und überhaupt bei dem Destillationsprozess nur die Temperaturverhältnisse, während die Summe der Partialdrucke der beiden Komponenten konstant bleibt und gleich

[1]) Journ. Chem. Soc. 82, 45—68 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 586—587.

dem äussern Druck ist. Demgegenüber geschieht bei der Destillation mit Wasser im Dephlegmator nicht nur eine Änderung der Temperatur, sondern auch eine Änderung der allgemeinen Dampfspannung, d. h. es verändert sich nicht nur das Verhältnis der Partialdampfdrucke der beiden Komponenten, sondern auch deren Summe. In dem von mir interpretierten Versuch mit Benzol und Toluol findet im Rektifikationsapparat in dem Masse, wie der Dampf steigt, eine ununterbrochene Verschiebung von der Temperatur 76° und der Dampfspannung 471 zur Temperatur 69·25° und der Dampfspannung 534 mm statt.

Für gewöhnlich vergleicht man die Destillation von reinen Substanzen mittels Wasserdampf mit der Destillation im luftverdünnten Raum. Wenn dem so ist, so haben wir bei einem Gemisch den sehr interessanten Fall einer Destillation bei stets sich änderndem Druck.

Die physikalische Chemie kannte bis jetzt die isotherme oder die isobare Isolation, hier aber scheint eine eigentümliche Form der Destillation eines Gemisches bei gleichzeitiger Veränderung sowohl der Temperatur als auch des Drucks vorzuliegen.

Daraus geht hervor, dass, wenn man die Änderungen des Toluol-Benzolgemisches einzeln betrachtet, diese sich nicht in den Rahmen einer allgemeinen Theorie der fraktionierten Destillation einfügen lassen. Die mathematischen Abhängigkeiten, die über die quantitativen Zusammensetzungen der Phasen sowie über die Temperaturingredienzien herrschen, können nicht durch eine einfache Formel ausgedrückt werden.

Ob man überhaupt den Destillationsprozess eines Gemisches mittels Wasser auf die Änderungen der Temperatur und der Zusammensetzung des Gemisches selbst zurückführen darf, d. h. ob man das ternäre, heterogene System als ein binäres und homogenes betrachten darf, muss für sich untersucht werden. In gewissem Masse ist hierfür der Umstand günstig, dass bei der gegenseitigen Unlöslichkeit der Schichten die untere Schicht — also das Wasser — mit ihrer Quantität im Prozess nicht teilnimmt, was den ganzen Vorgang bedeutend vereinfacht.

Jedenfalls kann man, ohne weitere theoretische Schlüsse zu ziehen, bereits jetzt aus dem Verlauf der angestellten Versuche folgende Grundsätze aufstellen:

1. Bei Gegenwart einer genügenden Menge Wasser (Versuch II) teilt sich das ganze Gemisch gleichsam in zwei Komponenten, welche binäre Kombinationen eines jeden Bestandteils mit Wasser darstellen. Die Fraktionierung bewegt sich in der Richtung der Trennung dieser Bestandteile. Bei ungenügendem Vorhandensein von Wasser (Versuch I) erhält man am Schluss der Fraktionierung einerseits ein Gemisch der

flüchtigen Substanz mit der normalen Menge Wasser und andererseits das Gemisch der zweiten Substanz mit dem Rest an Wasser.

2. Bei der Fraktionierung mit Wasser unterliegt die Destillation ganz dem Youngschen[1]) Gesetz, wonach die Menge des bis zum mittlern Temperaturpunkt, d. h. bis zur Mitte des Temperaturintervalls zwischen den Siedepunkten der beiden binären Komponenten, abdestillierten Gemisches ungefähr der Menge der ersten Komponenten gleich ist. So betrug diese Menge bei Versuch I 327 g gegen die zu erwartenden 329 g, bei Versuch II 52·5 g statt der theoretischen 54·5 g.

3. Der Effekt der einmaligen Destillation ist in hohem Masse von der Güte des angewandten Rektifikationsapparats abhängig.

Bei den vorigen Versuchen wurde der Destillation mit Wasser ein Gemisch von Benzol und Toluol, d. h. ein tiefsiedendes Gemisch unterworfen. Es war nun interessant, zu erfahren, wie sich hierbei höher siedende Substanzen verhalten.

Indem ich auch diesmal suchte, im Wasser unlösliche und zugleich keine ungetrennt siedende Gemische bildenden Substanzen anzuwenden, wählte ich für meine Zwecke zwei Ester: Amylformiat und Amylacetat. Ersteres siedet nach Schumann[2]) bei 123·3°, letzteres bei etwa 140°. Bei einer Differenz von 16·7° ist ein derartiges Gemisch unter gewöhnlichen Umständen sehr schwer zu trennen. Die Ausgangsmaterialien wurden zunächst durch Fraktionierung gereinigt. Der grösste Teil des Amylformiats ging bei 122·2 bis 123° über (741 mm Druck), das Amylacetat destillierte grösstenteils bei 139·5 bis 140·75° (760 mm Druck). Zuerst mussten die Siedepunkte und die Zusammensetzung der Destillate von den binären Kombinationen der reinen Ester mit Wasser bestimmt werden.

Amylformiat destillierte unter diesen Umständen bei 89·65 bis 89·8°. Das Destillat enthielt 77% Ester. Amylacetat siedete bei 93·8 bis 93·9° und lieferte 65% Ester. Die Bestimmung geschah bei 756 mm Druck.

Versuch III.

Amylformiat und Amylacetat.

100 g Amylformiat und 100 g Amylacetat wurden weiterhin mit 32 g Wasser versetzt und der Destillation mittels eines 76 cm hohen

---

[1]) Fractional Distillation, S. 121 und 204.

[2]) Wied. Ann. **12**, 40.

Birektifikators mit Aluminiumfüllung unterworfen. Das Thermometer befand sich im Dampf. Druck 760 mm. Ergebnisse:

Temperaturintervalle	Menge des Destillats in g		Menge des Esters in g	
89·9— 90·4°	79	109	59·5	82
90·4— 91°	30		22·5	
91 — 98°	2		1·5	
98 —120°	8		6·5	
Rückstand im Kolben	95		95	
Verlust und Rückstand in dem Füllmaterial	—		17	

Die erste und die zweite Fraktion wurden vom Wasser getrennt, getrocknet und durch Destillation bei 757 mm Druck zerlegt.

Ergebnisse:

1. Fraktion:		2. Fraktion:	
bis 123·5°	52 g	bis 123·5°	10·5 g
123·5—124·5°	6 g	123·5—124·5°	3 g
Rückstand	0·5 g	Rückstand	2 g

Man sieht gleich, dass die erste Fraktion ein ziemlich reines und die zweite ein nahezu reines Amylformiat darstellt. Man darf annehmen, dass die ganze Estermenge der beiden ersten Fraktionen im Betrage von 82 g technisch reinen Ameisensäureester repräsentiert. Die Ausbeute beträgt also 82%.

Was das Amylacetat anbetrifft, so lieferte die letzte Fraktion bei der Destillation:

bei:	137—139°	19 g
	139—140·5°	76 g
		95 g

d. h. der Rückstand stellte genügend reines Amylacetat dar, von dem also 95% zurückgewonnen worden ist.

Man sieht also, dass, trotzdem zwischen den Siedepunkten der einzelnen Ester mit Wasser nur ein Intervall von 4° besteht, dennoch eine ausgezeichnete Trennung erzielt worden ist. Durch gewöhnliche fraktionierte Destillation liesse sich eine derartige Trennung bei der entsprechenden Differenz im Siedepunkt von 16·5° nicht erreichen. Es erhellt daraus, dass die Rektifizierung durch Destillation mit Wasser besonders günstige Bedingungen in sich schliesst. Diese Bedingungen treffen wahrscheinlich für alle Gemische von in Wasser unlöslicher Flüssigkeit zu.

Nun schien es interessant, festzustellen, ob diese günstigen Bedingungen auch bei Gemischen von Substanzen von ganz verschiedenen

Siedepunkten zutreffen. Da das Resultat der Rektifikation sicherlich von der Differenz der Siedepunkte der einzelnen Komponenten bei Gegenwart von Wasser abhängt, und da bei hochsiedenden Komponenten diese Differenz klein ist, so war zu erwarten, dass die Destillation eines hochsiedenden Gemisches mit Wasser schlechtere Resultate liefern wird.

Für den Versuch wurde Monoäthylanilin (Siedepunkt 204°) und Diäthylanilin (Siedepunkt 215°) gewählt. Bei der kleinen Differenz im Siedepunkt (11°) erscheint ein solches Gemisch sehr schwer zerlegbar, besonders wenn man bedenkt, dass der hohe Siedepunkt die Anwendung von hohen Dephlegmatoren nicht gestattet.

Zuerst wurden die Siedepunkte und die Zusammensetzung der Destillate der einzelnen Aniline mit Wasser bestimmt.

Monoäthylanilin. Mit Ausnahme eines geringen Vorlaufs ging das ganze Anilin konstant bei 98·48° (739 mm) über. Die einzelnen Portionen des Destillats enthielten je 15 % Monoäthylanilin.

Bei einem andern Versuch wurde der Siedepunkt 98·65 bis 98·7° bei 746 mm Druck gefunden.

Diäthylanilin. Ausser einem geringen Vorlauf ging alles bei 98·95 bis 99° bei 746 mm Druck über. Das Destillat enthielt 12·5 % Diäthylanilin.

Versuch IV.

Mono- und Diäthylanilin.

Zur Destillation wurde ein Gemisch von 50 g Monoäthylanilin und 50 g Diäthylanilin genommen. Zum Gemisch wurden 310 g Wasser zugegeben, also ungefähr so viel, als zum Abdestillieren der ersten Substanz erforderlich ist. Das Ganze wurde der Destillation mittels eines 50 cm hohen, mit Füllmaterial versehenen Birektifikators unterworfen. Der Prozentgehalt der Destillate an Monoäthylanilin wurde durch Feststellung des spezifischen Gewichts bestimmt. Da das spezifische Gewicht des Monoäthylanilins $D_{4^\circ}^{17^\circ} = 0{\cdot}9623$, des Diäthylanilins $D_{4^\circ}^{17^\circ} = 0{\cdot}9385$ gleich ist, so konnte bei genauer Bestimmung des spezifischen Gewichts mittels Pyknometers die Zusammensetzung des Destillats mit einer Genauigkeit bis zu 1 % ermittelt werden. Ergebnisse bei 732 mm Druck:

Temperatur	Destillat in g	Öl in g	% Diäthylanilin im Öl
98·3—98·47°	67	10	34·5
98·47°	93	14·25	37·6
98·47—98·44°	119	18·5	40·5
98·44—98·46°	0·1	9·5	44·3
Rückstand im Kolben	—	36	22·7

Es zeigte sich, wie übrigens zu erwarten war, dass bei der Destillation hochsiedender Gemische, die noch ausserdem aus dicht beieinander siedenden Flüssigkeiten bestehen, eine Trennung zwar vor sich geht, aber eine viel schlechtere als bei den früher angeführten Versuchen. Das ist hauptsächlich dadurch bedingt, dass die Differenz der Siedepunkte von Mono- und Diäthylanilin mit Wasser bei gleichem Druck nur Bruchteile eines Grads beträgt. Es liegt also ein höchst ungünstiger Fall vor. Trotzdem lässt sich eine Trennung schon bei der ersten Destillation beobachten.

Die den Destillationsprozess mit Wasser ungünstig beeinflussenden Umstände wirken in derselben Weise auch bei der gewöhnlichen Fraktionierung. In unserm Falle ermöglicht die hohe Siedetemperatur nicht die Anwendung eines hohen vervollkommneten Apparats; die geringe Differenz im Siedepunkte der beiden Aniline bildet eine weitere Schwierigkeit für die Trennung derselben. Es war daher zu erwarten, dass bei der gewöhnlichen Destillation eines Gemisches der Aniline mit einem entsprechenden Dephlegmator keine bessern Resultate erhalten werden als bei der Destillation mit Wasser.

Versuch V.

Ein Gemisch von 50 g Mono- und 50 g Diäthylanilin wurde mittels eines vierkugeligen Apparats nach Lebel-Henninger destilliert. Der Versuch, einen höhern fünfkugeligen Apparat anzuwenden, scheiterte daran, dass sogar bei guter Isolation die Dämpfe sich kondensierten, ohne bis zum Abflussrohr zu gelangen.

Um diese Ergebnisse mit demjenigen des frühern Versuchs zu vergleichen, wurden die Fraktionen nicht nach Temperaturintervallen gesammelt, sondern in Mengen, die ungefähr den einzelnen Fraktionen beim frühern Versuch (Destillation mit Wasser) entsprachen. Die Zusammensetzung wurde, wie früher, durch das spezifische Gewicht bestimmt.

Fraktion	Destillat in g	% Diäthylanilin
1	12·4	31
2	13·4	35·3
3	18·1	37·5
4	9·5	43·4
5	9·4	47·2
Rückstand	37	66·1

Man erkennt also, dass die fraktionierte Destillation mit Wasser auch bei hochsiedenden Gemischen keine schlechtern Resultate liefert als die gewöhnliche Destillation. Im ersten Falle würde man wahr-

scheinlich sogar bessere Resultate erzielen, wenn in Anbetracht der niedern Destillationstemperatur ein höherer Rektifizierungsapparat in Anwendung genommen wäre. Zur Prüfung dieser Frage wurde ein neuer Versuch angestellt.

Versuch VI.

Diesmal wurde ein anderes Verhältnis der Aniline genommen. In der Praxis gelingt es nämlich bei der Äthylierung des Anilins nicht, Diäthylanilin ohne Beimischung von Monoäthylanilin zu erhalten. Indessen ist es für die Technik, beispielsweise für die Herstellung von Farben, sehr wichtig, gerade Diäthylanilin zu bekommen. Man befreit es vom Monoprodukt gewöhnlich durch Fraktionierung. Es war nun interessant, festzustellen, wie die gewünschte Trennung von Mono- und Diäthylanilin durch Destillation mit Wasser vor sich geht.

Hierzu verwendete ich ein Gemisch von 10 g Mono- und 90 g Diäthylanilin, welches diesmal mit einem grossen Überschuss von Wasser versetzt wurde, da die frühern Versuche zeigten, dass die Bemessung der Wassermenge für die erste Komponente allein zum mindesten keinen Vorteil für den Effekt der Fraktionierung mit sich bringt.

Die Destillation wurde mit einer hohen, mit Schnitzeln aus dickem Aluminiumdraht gefüllter Kolonne ausgeführt. Höhe der Füllung 1 m, Druck 751 mm.

Thermometer	Destillat in g	Öl in g	% Diäthylanilin im Öl
bis 98·90°	64·5	9·5	52 %
98·9—99°	92	14	64 %
Rückstand	—	76·5	99·4 %

Das im Kolben mit einem Überschuss von Wasser verbliebene Öl (63 g) wurde ausserdem durch weitere Destillation analysiert.

Es ging über (bei 752 mm Druck):

bis 214°	1 g
214—215°	58 g
Rückstand	3 g

Man kann somit feststellen, dass von den ursprünglich im Gemisch vorhandenen 90 g Diäthylanilin 76·5 g in reinem Zustand gewonnen werden konnten, ohne den Verlust durch das Füllmaterial mit hinzuzurechnen[1]). Berücksichtigt man die besondern Schwierigkeiten der Zer-

[1]) Der Verlust durch das Füllmaterial — ein unvermeidliches Übel bei Kolonnen mit Füllung — ist prozentuell um so kleiner, je grösser die Menge der zu destil-

legung eines solchen Gemisches, so müssen die angeführten Resultate als befriedigend betrachtet werden.

Bei der Prüfung der Brauchbarkeit der fraktionierten Destillation mit Wasser zur Trennung von Gemischen benutzte ich vorläufig künstlich hergestellte binäre Gemische. Es lag der Gedanke nahe, diese Methode auch zur Fraktionierung roher, komplizierter Gemische anzuwenden. Eingehende Untersuchungen sind von mir über diesen Punkt nicht ausgeführt worden. Ich möchte jedoch nicht verfehlen, wenigstens die Ergebnisse eines nach dieser Richtung hin angestellten Versuchs mitzuteilen.

Versuch VII.

Destillation einer Naphtafraktion (140—145°).

Auf Vorschlag des Herrn Prof. Tichwinski wandte ich die Fraktionierung mit Wasser auf eine Naphtafraktion 140—145° an, welche man nach sechs Fraktionierungen des leichten Anteils der Grosny-Naphta mittels einer hohen Kolonne erhält. Diese Fraktion bot deshalb ein besonderes Interesse, weil in derselben ein Umschlag des spezifischen Gewichts stattfindet, wie es aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

Fraktion	Menge in cbm	spez. Gewicht
135—140	213 cbm	0·7680
140—145	314 „	0·7597
145—150	440 „	0·7624
150—155	305 „	0·7740

Anscheinend enthielt die Fraktion 140—145° irgend einen Körper mit einem kleinern spezifischen Gewicht, wahrscheinlich einen Paraffin- oder Naphtenkörper. Das Vorhandensein einer ungesättigten Verbindung war wegen der Abwesenheit einer Jodzahl von vornherein ausgeschlossen.

Die Fraktion in einer Menge von 275 g wurde der Destillation mit Wasser unterworfen. Von letzterm wurde ein grosser Überschuss, und zwar 500 g, gewonnen. Die Destillation fand mittels eines hohen Birektifikators statt. Höhe der Füllung 76 cm, Druck 748 mm.

lierenden Flüssigkeit ist. In vielen Fällen, und so auch hier, hilft man sich dadurch, dass man das verbliebene Öl durch einen Strom Wasser auswäscht. In gewissen Fällen lassen sich auch flüchtige Lösungsmittel anwenden.

Thermometer	Menge des Öls im Destillat in g	Spez. Gewicht des Öls bei 17°
bis 92°	15	0·7680
92—92·5°	25	0·7690
92·5—93°	27	0·7650
93—93·5°	60·5	0·7510
93·5—93·75°	49	—
93·75—93·8°	48·5	0·7498

Aus der Tabelle geht hervor, dass das spezifische Gewicht in hohem Masse schwankt — ein Umstand, der sicherlich für einen guten Trennungseffekt der Fraktionierung spricht. Besonders interessant erschien die letzte Fraktion, da sie das kleinste spezifische Gewicht aufwies und fast bei konstanter Temperatur destillierte. Sie wurde für sich aus einem Würtzschen Kolben destilliert und ging fast ganz innerhalb 148—149° bei 768 mm Druck über. Eine weitere Fraktionierung konnte nicht erreicht werden, da nach zwei Destillationen mit dem Youngschen Evaporator Fraktionen mit gleichem spezifischen Gewicht resultierten. Durch Analyse wurde festgestellt, dass hier ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, dem Siedepunkt nach C_9H_{18} vorliegt.

Das gesammelte Material gibt nach meiner Ansicht eine genügende Charakteristik der fraktionierten Destillation mit Wasser als Verfahren zur Trennung von Gemischen von in Wasser unlöslichen Substanzen. Bei Gemischen von Substanzen, die ganz oder teilweise in Wasser löslich sind, lassen sich freilich schon theoretisch bedeutende Abweichungen von dem allgemeinen Gang der Fraktionierung voraussehen. Unter anderm machte ich einen Versuch mit einem Gemisch von Anilin und Nitrobenzol. Erstere Substanz ist in Wasser etwas löslich. Bei der Destillation wurden bedeutende Abweichungen beobachtet, jedoch war die Untersuchung nicht genügend, um feste Schlüsse ziehen zu können. Die Frage bedarf einer sehr sorgfältigen experimentellen Bearbeitung.

Übersieht man die Ergebnisse der in dieser Arbeit geschilderten Versuche vom praktischen Standpunkte aus und erwägt, inwiefern die Methode der fraktionierten Destillation mit Wasser zur Zerlegung von Gemischen wirksam, bequem und rentabel erscheint, so gelangt man zu der Überzeugung, dass in vielen Fällen die Destillation mit Wasser das einzig rationelle und bequeme Verfahren darstellt. Vor allen Dingen trifft es dann zu, wo das Gemisch bei der gewöhnlichen Destillation unter Atmosphärendruck leicht eine Zersetzung erleiden könnte. Die Destillation im lufterwärmten Raum wird aber überhaupt ohne Rektifiziervorrichtungen ausgeführt. In solchen Fällen kann mit Erfolg die

Destillation mit Wasser angewandt werden. Besonders vorteilhaft ist diese Methode bei kleinen Mengen oder bei sehr kostbarem Material, da die Anwesenheit von Wasser es gestattet, die Destillation so weit zu treiben, bis im Destillierkolben der letzte Tropfen der Substanz verschwunden ist.

Verallgemeinert man die Resultate dieser Arbeit hinsichtlich des Effekts der fraktionierten Destillation mit Wasser, so kommt man zu folgenden Schlüssen.

1. Die fraktionierte Destillation nicht allzu hoch siedender Gemische von wasserunlöslichen Substanzen mit Wasser gibt ausgezeichnete Resultate, bedeutend bessere als durch gewöhnliche Destillation unter denselben Bedingungen.

2. Die Destillation hochsiedender Gemische gibt weniger grobe Resultate, jedoch leistet bei Anwendung hoher Rektifizierungsapparate auch hier die Destillation mit Wasser sehr gute Dienste.

3. Das mit Wasser destillierte Gemisch erfährt während des Rektifikationsgangs besondere Prozesse, die in gleichzeitigem Wechsel von Temperatur und Druck bestehen, wobei diese Änderungen nach verschiedenen Richtungen verlaufen.

4. Der Gang der Destillation unterliegt vollkommen dem Youngschen Gesetz, wonach die bis zur Mitte des Temperaturintervalls zwischen den Siedepunkten einer jeden Komponente bei Gegenwart von Wasser abdestillierte Flüssigkeitsmenge gleich ist der Menge der ganzen ersten Komponente plus der entsprechenden Menge Wasser.

5. Das Resultat der Fraktionierung ist von der Differenz der Siedepunkte der einzelnen Komponenten mit Wasser und von der Qualität des Rektifizierapparats abhängig.

Über den Einfluss des Gasdrucks auf das Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum.

Von

P. Lasareff.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 11. 11.)

Die Versuche von Gros[1]) zeigen, dass für verschiedene Farbstoffe in wässerigen Lösungen der Ausbleichungsprozess mit Oxydation verbunden ist. Eine grosse Menge von Farbstoffen, welche von mir[2]) untersucht wurden, bleichen im Lichte auch besser aus, wenn in der umgebenden Atmosphäre Sauerstoff vorhanden ist.

Deshalb wäre es interessant, das Ausbleichen von Farbstoffen bei verschiedenen Drucken zu studieren.

Methode.

Die angewandte Methode war der meiner ersten Arbeit[3]) ganz ähnlich, nur wurden die gefärbten Kollodiumhäutchen nicht direkt an den Spektralapparat geklemmt, sondern befanden sich in einem Apparat, welcher gestattete, den Luftdruck zu variieren.

Die Kammer wurde auf folgende Weise hergestellt (Fig. 1). Die dicke Messingplatte (0·7 cm dick) *AA* hat einen viereckigen Ausschnitt, so dass sich ein Raum bildet, welcher von vorn und von hinten mit Glasplatten bedeckt ist. Die vordere Platte ist eine gewöhnliche dünne Spiegelglasplatte, welche mit schwarzem Siegellack festgeklebt ist, die hintere ist die Spiegelglasplatte mit dem gefärbten Kollodiumhäutchen, welche so eingerichtet ist, dass nur die eine Hälfte, welche vor dem einen Spalt des Spektrophotometers steht, mit einer lichtempfindlichen Schicht bedeckt ist, während die andere, vor dem zweiten Spalt befindliche Hälfte vom gefärbten Kollodiumhäutchen frei ist. Diese Glasplatte mit Kollodiumschicht ist mit einem Kitt, aus Wachs (1 Teil) und

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 157 (1901).

[2]) Ann. d. Physik [4] **24**, 661 (1907).

[3]) Loc. cit. 663.

Kolophonium (1 Teil) bestehend, angeklebt. Dieser Kitt hat sich als sehr zweckmässig erwiesen, da er einen Druck bis 1 cm *Hg* stundenlang aushalten kann. An dem auf diese Weise hergestellten Reaktionsgefäss sind zwei Wände durchbohrt, und in diese Öffnungen zwei Messingröhren (*C*, *D*) eingelötet. Das eine Rohr steht mit einer Pumpe, das

Fig. 1.

Fig. 2.

zweite mit einem Manometer in Verbindung. Die ganze Anordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Das Reaktionsgefäss *AA* ist durch die dickwandigen Gummischläuche *C* und *D* mit zwei Hähnen *K* und *K'* verbunden, welche den Raum entweder mit der Pumpe oder mit der Atmosphäre in Verbindung setzen. *M* ist das geschlossene Manometer.

Der Apparat *AA* wird fest an den Spektralapparat befestigt, wozu zwei Messingröhren *RR* dienen, welche an die Kammer festgeschraubt sind und gut zu zwei Messingstäben *SS* passen, die mit dem Spektralapparat so verbunden sind, dass beim Anlegen der Kammer die hintere Glasplatte sich in der Fokalebene des Spektralapparats befindet.

Als Pumpe diente eine gewöhnliche Wasserstrahlluftpumpe. Die Versuche wurden sowohl in ruhender als auch in strömender Luft gemacht, um eine Sauerstoffverminderung während der Reaktion zu vermeiden. Um eine kontinuierliche Strömung der Luft zu erhalten, wurde der Hahn *K* beim Funktionieren der Pumpe teilweise geschlossen. Die Beobachtungen und Berechnungen sind dieselben wie in der ersten Arbeit[1]).

[1]) Loc. cit. 665.

Resultate.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Messungen des Ausbleichens für Cyanin, Pinachrom und Lepidincyanin in Kollodiumschichten zusammengestellt.

In den Tabellen sind die Werte $\frac{\Delta C}{C.t}$ (wo C die Konzentration, ΔC die Verminderung dieser Konzentration und t die Zeit in Minuten bedeuten soll), der Druck p in cm Hg und die absorbierte Energiemenge q im Anfang des Versuchs in Teilen der auffallenden Energie gegeben. Da das Ausbleichen der Farbstoffe der absorbierten Energiemenge proportional ist, so sind in den folgenden Tabellen die Werte von $\frac{\Delta C}{C.t}$ gegeben, welche bei gleicher Absorption beobachtet wurden.

Tabelle 1.

Cyanin. $\lambda = 589$. $t = 5$ Min.

p	1·2	10·7	23·5	73·5
$\frac{\Delta C}{C.t}$	0·0037	0·0050	0·0095	0·0280
q	0·71			

Tabelle 2.

Pinachrom. $\lambda = 580$. $t = 5$ Min.

p	3	29·7	52·5	75·4
$\frac{\Delta C}{C.t}$	0·003	0·012	0·016	0·025
q	0·62			

Tabelle 3.

Lepidincyanin. $\lambda = 604$. $t = 7$ Min.

p	7·7	27·5	47·6	71·5
$\frac{\Delta C}{C.t}$	0·024	0·028	0·043	0·051
q	0·18			

Die Resultate der Beobachtungen sind in Fig. 3 zusammengestellt Als die Abszisse sind p, als die Ordinate $\frac{\Delta C}{C.t}$ aufgetragen.

Wie aus den Tabellen und Fig. 3 hervorgeht, ist bei konstanter Absorption die Beziehung des Drucks p zu $\frac{\Delta C}{C.t}$ linear, so dass die zersetzte Farbstoffmenge mit der Konzentration des Sauerstoffs grösser wird. Die Gerade, welche die Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit

Fig. 3.

und des Drucks darstellt, geht nicht durch den Koordinatenanfang, und im absoluten Vakuum muss die Geschwindigkeit des Ausbleichens eine messbare Grösse haben. Die Versuche, welche von mir in dieser Richtung mit der Gaedepumpe gemacht wurden, bestätigen diesen Schluss[1]).

[1]) Vgl. K. Worel, Eders Jahrb. f. Photogr. **18**, 42 (1904); **19**, 7 (1905).

Moskau, Physikalisches Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule.

Über das Ausbleichen von Methylenblau im sichtbaren Spektrum.

Von

P. Lasareff.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 11. 11.)

Wie die Versuche von Gros[1]) und meine eigenen mit variablen Drucken gezeigt haben, erleiden alle untersuchten Farbstoffe beim Ausbleichen eine Oxydation, und diese Reaktion ist nicht umkehrbar. Es wäre deshalb interessant, solche Farbstoffe aufzufinden, welche beim Ausbleichen eine umkehrbare Reaktion geben. Während das Suchen solcher Farbstoffe nur ein negatives Resultat ergeben hat, ist es gelungen, Farbstoffe zu finden, für welche das Vorhandensein von Sauerstoff nicht notwendig ist, und deshalb der Ausbleichungsprozess ohne Sauerstoff vor sich gehen kann. Zu dieser Klasse gehört das gewöhnliche Methylenblau, welches von mir studiert wurde. Vorliegende Arbeit stellt die Resultate meiner Untersuchungen mit diesem Farbstoff dar.

Vorversuche.

Die Versuche mit Methylenblau wurden mit Gelatineschichten gemacht, welche auf folgende Weise hergestellt wurden. Die gewöhnliche Gelatine (10 g) wird mit destilliertem Wasser so lange erwärmt, bis die ganze Gelatine in die Lösung übergeht. Giesst man in die so vorbereitete Flüssigkeit 4 bis 8 ccm Methylenblaulösung (0·2 g Methylenblau, 100 ccm Wasser), so bekommt man eine Farbstofflösung, mit welcher eine reine Glasplatte übergossen wird. Diese Platte lässt man dann in staubfreier Luft trocknen und exponiert sie darauf im Spektrum des Nernststifts.

Wenn das Licht nicht zu stark ist, so bleicht das exponierte Methylenblauhäutchen in dem Absorptionsstreifen nicht vollkommen aus, wenn der Ausbleichungsprozess auch tagelang dauerte.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 157 (1901).

Lässt man das ausgebleichte Gelatinehäutchen während einiger Tage im Dunkeln, so nimmt die ausgebleichte Stelle ihre frühere Farbe an, und es scheint, als ob der Prozess vollkommen reversibel sei.

Um die Genauigkeit der Vergleichung der ausgebleichten und nicht ausgebleichten Stellen noch zu vergrössern, wurde die Methylenblauplatte mit einer Zinkplatte so bedeckt, dass nur eine Hälfte unter dem Einfluss der Lichtstrahlen sich befand. Wenn nach Ausbleichen die Platte in einen dunklen Raum gebracht und drei bis vier Tage in der Dunkelheit gelassen wird, so kann kein Unterschied zwischen den bestrahlten und nicht bestrahlten Teilen der Platte gewahrt werden. Wenn der Sauerstoff von der Platte entfernt wird, so bleicht die Methylenblauschicht viel schneller aus, und das Ausbleichen geht weiter vor sich. Wenn wir solche bestrahlte Schichten in sauerstofffreier Atmosphäre im Dunkeln aufbewahren, so nehmen dieselben ihre frühere Farbe nicht wieder an. Die Schicht bleibt vollkommen farblos.

Wir können daraus schliessen, dass für die Restituierung der Farbe in der ausgebleichten Schicht die Anwesenheit von Sauerstoff notwendig ist.

Resultate.

Da die Vorversuche gezeigt haben, dass im Methylenblauhäutchen beim Ausbleichen sich sekundäre Vorgänge abspielen, welche gefärbte Stoffe geben, so sind in den folgenden Tabellen nicht $\frac{\Delta C}{C}$ angeführt, sondern die absorbierte Energiemenge in Teilen der auffallenden Energie $q = \left(1 - \frac{J_1}{J_0}\right)$[1], wo wir durch J_0 das Verhältnis der Intensitäten der beiden Felder des Photometers, wenn vor den Spalten sich eine unbelegte Glasplatte befindet, durch J_1 dasselbe Verhältnis, wenn vor den Photometerspalten ein mit der gefärbten Gelatineschicht belegtes Deckglas sich befindet, bezeichnen.

Die Grösse q stellt eine gute Charakteristik für die optischen Eigenschaften der Körper vor.

Tabelle 1 (Fig. 1) stellt das Ausbleichen von einer und derselben Methylenblauplatte unter dem Einfluss von Lichtbündeln, deren relative Intensitäten 1 und 2 sind, dar. t bedeutet die Zeit in Minuten.

---

[1]) P. Lasareff, Ann. d. Physik [4] **24**, 666 (1907).

Tabelle 1.

$\lambda = 688\ \mu\mu$.

Intensität 1	t	0	30	60	90	120
	$\frac{J_1}{J_0}$	0·424	0·452	0·481	0·484	0·488
	q	0·576	0·548	0·519	0·516	0·512
Intensität 2	t	120	150	180	210	240
	$\frac{J_1}{J_0}$	0·488	0·516	0·538	0·538	0·541
	q	0·512	0·484	0·462	0·462	0·459

In der vorliegenden Fig. 1 ist die Abszissenachse die Zeit t in Minuten, die Ordinatenachse die absorbierte Energiemenge q; die punktierte Linie zeigt den Moment, wo das stärkere Licht zu wirken beginnt.

Tabelle 2 stellt den Ausbleichungsprozess und die umgekehrte Reaktion der Oxydation im Dunkeln dar.

Fig. 1.

Tabelle 2.

$\lambda = 688\ \mu\mu$.

		Licht		Dunkelheit						Licht	Dunkelheit
I	t	0	6	66	246	426	1266	1851	2631	2634	2684
	$\frac{J_1}{J_0}$	0·389	0·490	0·477	0·467	0·457	0·445	0·445	0·445	0·508	0·490
	q	0·611	0·510	0·523	0·533	0·543	0·555	0·555	0·555	0·492	0·510

		Licht		Dunkelheit				Licht	Dunkelheit		
I	t	2689	2694	2741	2771	2823	2841	2851	2941	3001	4096
	$\frac{J_1}{J_0}$	0·504	0·533	0·526	0·511	0·515	0·515	0·572	0·560	0·548	0·541
	q	0·496	0·467	0·476	0·489	0·485	0·485	0·428	0·440	0·452	0·459

$\lambda = 620\ \mu\mu$.

		Licht		Dunkelheit		
II	t	0	8	30	90	1350
	$\frac{J_1}{J_0}$	0·317	0·369	0·346	0·336	0·320
	q	0·683	0·631	0·654	0·664	0·680

Diese Resultate sind graphisch auf Fig. 2 dargestellt. Die Abszissenachse ist die Zeit in Minuten, die Ordinatenachse die absorbierte Energiemenge. Das Licht in Fig. 2 beginnt seine Wirkung in den Momenten, welche mit den Buchstaben *A*, *B*, *C*, *D* bezeichnet sind, und die Wirkung ist abgestellt in den Momenten *a*, *b*, *c*, *d*.

Fig. 2.

Aus den angeführten Daten kann man schliessen, dass die Absorption der belichteten Platte im Dunkeln ihre frühere Grösse nur dann bekommt, wenn die Wellenlänge gleich $\lambda = 620\,\mu\mu$ ist, bei grössern Wellenlängen als $\lambda = 688\,\mu\mu$ bleibt die Absorption kleiner, als sie vorher war. Die Erscheinungen beim Ausbleichen vom Methylenblau lassen sich folgendermassen erklären.

Unter dem Einfluss des Lichts bleicht die Methylenblauplatte aus, und die Produkte des Ausbleichungsprozesses sind farblos; unter der Wirkung des Sauerstoffs erleiden die Produkte eine Oxydation, und die neuen Stoffe, welche sich aus den frühern nach der Oxydation bilden, zeigen für kürzere Wellen eine Absorption, welche mit der des Methylenblaus identisch ist; für längere Wellen bleibt die Absorption der Oxydationsprodukte von der des Methylenblaus verschieden.

Tabelle 3 und Fig. 3 stellen die Resultate des direkten Nachweises

des Vorhandenseins solcher Stoffe dar. Die Methylenblauplatte wurde dazu vor den Spalten des Spektralphotometers so gestellt, dass nur eine Spalte mit der Gelatineplatte bedeckt war, vor die zweite wurde der unbelegte Teil der Glasplatte gebracht.

Im schwachen Licht wurden die Absorptionsmessungen gemacht und die Absorptionskurve beobachtet, danach liess man die Platte unter dem Einfluss des ungeschwächten Lichtes bleichen, und die Absorptionsmessungen wurden zum zweiten Mal gemacht. Endlich nach mehrtägigem Verbleiben der Platte im Dunkeln bekam die Platte ihr früheres Aussehen, und wurden die Absorptionsmessungen zum dritten Mal vorgenommen. Die in der Tabelle 3 und Fig. 3 mit 1, 2 und 3 bezeichneten Reihen beziehen sich auf die Beobachtungen, welche vor dem Ausbleichen (1), nach dem Ausbleichen (2) und nach der Regeneration (3) angestellt wurden.

Fig. 3.

Tabelle 3.

	λ	574	596	620	646	665	688	712
$\frac{J_1}{J_0}$	1	0·799	0·669	0·576	0·713	0·486	0·566	0·790
	2	0·828	0·728	0·645	0·850	0·639	0·675	0·856
	3	0·771	0·683	0·576	0·723	0·521	0·625	0·831

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	574	596	620	646	665	688	712
q	1	0·201	0·331	0·424	0·287	0·514	0·434	0·210
	2	0·172	0·272	0·355	0·150	0·311	0·325	0·144
	3	0·229	0·317	0·424	0·277	0·479	0·375	0·169

In Fig. 3 ist als Abszisse λ und als Ordinate q aufgetragen.

Die gewonnenen Resultate rechtfertigen die ausgesprochene Vorstellung von den Ursachen der Absorptionsänderung beim Ausbleichen des Methylenblaus.

Moskau, Kaiserlich Technische Hochschule.
Physikalisches Laboratorium.

Über Adsorption.

Dritte Abhandlung.

Von

G. C. Schmidt.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 11.)

1. Einleitung.

In zwei vor kurzem erschienenen Abhandlungen[1]) habe ich eine neue Theorie der Adsorption entwickelt. In der ersten ging ich von der experimentell festgestellten Tatsache aus, dass die adsorbierenden Stoffe nicht unbegrenzte Mengen auf ihre Oberfläche niederzuschlagen vermögen; sie erreichen vielmehr bei Zunahme der Konzentration des gelösten Körpers eine Grenze der Adsorbierbarkeit, die ich „Sättigung" nannte. Indem ich nun annahm, dass, wenn die Konzentration zunimmt, um so mehr adsorbiert wird, je grösser die freie, d. h. von der betreffenden Substanz noch nicht bedeckte Oberfläche ist, erhielt ich die Gleichung:

$$\frac{dx}{dc} = K(S - x). \tag{1}$$

Hier bedeuten x die adsorbierte Menge, c die Konzentration und S die Menge, welche die ganze Oberfläche des adsorbierenden Körpers bedecken würde, also die Menge, welche dem Maximum der Adsorption entspricht. Betrachtet man K als eine Konstante, so gilt die Integration:

$$\frac{1}{c}\, l \frac{S}{S - x} = K. \tag{2}$$

Diese Gleichung gibt die Beobachtungen nicht wieder. Der Grund liegt nach meiner Meinung daran, dass der Wirkungskoeffizient K keine Konstante, sondern eine Funktion von x ist. Unter Zuhilfenahme der Hypothese, dass mit Zunahme der adsorbierten Menge der Wirkungskoeffizient K abnimmt, und zwar proportional der Intensität des Wirkungskoeffizienten, ergab sich:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 689 (1910); 77, 641 (1911). Ich bezeichne sie im folgenden als Abh. I und II.

$$\frac{dx}{dc} = K_0 (S - x) e^{-Ax},$$

eine Gleichung, die integriert nach Vernachlässigung der höhern Glieder.

$$\ln \frac{S}{S-x} - Ax = Kc. \qquad (3)$$

liefert. Wie ich bereits nachgewiesen[1]), ist die Formel eine Annäherungsformel; sie versagt bei grossen Werten von A, oder, was dasselbe ist, da A umgekehrt proportional S, und S direkt proportional der angewandten Menge des adsorbierenden Körpers m ist, bei kleinen Werten von S oder m. Da sich ausserdem noch andere Einwände gegen sie erheben lassen, so habe ich in meiner zweiten Abhandlung eine neue Formel für die Adsorption aufgestellt, nämlich:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) S = K e^{\frac{A(S-x)}{S}} x, \qquad (4)$$

wo a die ursprünglich gelöste Menge und v das Volumen, also $\frac{a-x}{v}$ die Konzentration bedeuten. Meine Messungen über die Adsorption von Essigsäure durch Kohle bestätigten die Formel ausserordentlich gut, trotzdem die Konzentration um das 6000fache und die Kohlenmenge um das Achtfache variiert wurde. Weitere Versuche mit Jodlösungen scheiterten, da einerseits die Sättigung nicht erreicht werden konnte, und anderseits chemische Zersetzungen stattfanden.

Da ich mir bewusst war, dass die nur mit einem einzigen Stoff ausgeführten Beobachtungsreihen keine hinreichende Stütze für die Formel waren, und ich keinen andern gelösten Stoff kannte, der zuverlässige Werte für die Adsorption gab, so richtete ich mein Augenmerk auf die Gase, deren Verhalten durch die schönen Untersuchungen von Herrn A. Titoff[2]) und Miss Ida Frances Homfray[3]) klargelegt worden ist. Beide haben allerdings ihre Versuche nicht bis zur Sättigung ausgedehnt; aber indem ich etwas extrapolierte und dadurch einen ungefähren Wert für S erhielt, konnte ich die Rechnung durchführen. Das Ergebnis war, dass die Versuche ausserordentlich gut durch die Formel (4) dargestellt wurden. Es war anfangs meine Absicht, diese Rechnungen nicht zu veröffentlichen, vielmehr erst durch eine Experimentaluntersuchung die Sättigungswerte zu bestimmen. Wenn ich jetzt trotzdem wenigstens einen Auszug meiner Rechnungen mitteile, so geschieht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 643 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 641 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 129 (1910).

dies, weil ich wegen Neubaus des Instituts erst in Jahresfrist diese Arbeit in Angriff nehmen kann. Ferner veranlasst mich hierzu eine soeben erschienene Veröffentlichung von Herrn Sv. Arrhenius[1]), in welcher nachgewiesen wird, dass eine meiner alten Formel (3) analoge Formel zwar in einigen Fällen die Adsorption der Gase genügend darstellt, in andern aber versagt. Da hieraus leicht der Schluss gezogen werden könnte, dass die theoretischen Grundlagen meiner Arbeit der Wirklichkeit nicht entsprechen, so glaube ich, ist schon jetzt der Hinweis, dass die Formel (4) die Versuche wiedergibt, am Platz.

2. Adsorption von Kohlensäure durch Kohle.

Über die Adsorption der Kohlensäure hat Herr Titoff umfangreiche Messungen ausgeführt. Leider hat er, wie schon erwähnt, seine Versuche nicht bis zur Sättigung ausgedehnt, doch zeigen seine Kurven, namentlich die bei niedriger Temperatur ausgeführten, dass er der Sättigung sehr nahe war. Eine kleine Extrapolation gibt daher einen ziemlich sichern Wert für das Maximum der Adsorption.

Wie ich früher auseinander gesetzt, entspricht die Sättigung dem Zustand, wo die ganze Oberfläche der Kohle mit dem zu adsorbierenden Stoff bedeckt ist. Da nun die Oberfläche der Kohle sich innerhalb der Beobachtungstemperaturen kaum ändert, so gehen wir wohl nicht fehl, wenn wir das Maximum der Adsorption als unabhängig von der Temperatur betrachten und daher ein und denselben Wert für S in allen Beobachtungsreihen der Rechnung zugrunde legen. Zu demselben Ergebnis ist Herr Arrhenius auf anderm Wege gelangt. Um nun ganz vorurteilsfrei meine Formel zu prüfen, habe ich die Rechnung mit dem von Arrhenius extrapolierten Wert $S = 114{\cdot}6$ ausgeführt. Da bei einem Druck von 69·10 cm und einer Temperatur von $-76{\cdot}5^{0}$ die adsorbierte Menge bereits zu 114·103 direkt bestimmt wurde, so ist der Wert $S = 114{\cdot}6$ sicherlich nicht zu gross.

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten, wie in meinen frühern Arbeiten, c_1 die Konzentration des Gases, c_2 die adsorbierte Menge (auf 1 g Kohle bezogen), k_1 die Konstante der Arrheniusschen Formel (siehe später) und k die Konstante meiner Formel (4). Um die Rechnung leichter durchführen zu können, habe ich die Umformung:

$$\log \frac{a-x}{v} - \log x - B(S-x) = k$$

(siehe Abh. II, S. 649) benutzt; die Konstante K ist also gleich $\log k - \log S$.

[1]) Med. Nobelinstitut **2**, Nr. 7 (1911).

Tabelle 1.

Kohlendioxyd bei 151·5°. Kohlenmenge = 17·6958 g.

c_1	c_2	$k_1 . 10^7$	k
1·61	0·1460	— 20	3·331
3·66	0·3779	— 34	3·270
6·81	0·7201	— 13	3·256
10·48	1·0946	+ 11	3·251
15·45	1·6053	+ 24	3·243
22·27	2·2609	+ 37	3·239
31·94	3·1540	+ 53	3·235
44·75	4·2499	+ 68	3·210
52·52	5·7764	+ 110	3·135
62·91	6·5931	+ 117	3·140
74·77	7·4608	+ 127	3·143
		Mittel	3·223

$S = 114·6$ $B = -0·02$

Die grösste Abweichung in den k-Werten vom Mittel beträgt 2·7 %.

Tabelle 2.

Kohlendioxyd bei 80°. Kohlenmenge 17·6958 g.

c_1	c_2	k
0·43	0·2800	2·473
1·25	0·7586	2·494
2·66	1·5387	2·499
5·44	2·9845	2·493
12·09	5·8401	2·491
23·04	9·5414	2·485
35·64	13·0714	2·467
52·03	17·0631	2·435
66·92	19·6572	2·431
73·99	20·8955	2·423
	Mittel	2·469

$S = 114·6$ $B = -0·02$

Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt 1·8 %.

Tabelle 3.

Kohlendioxyd bei 30°. Kohlenmenge 17·6958 g.

c_1	c_2	k
0·13	0·507	1·691
0·53	1·823	1·720
1·47	4·016	1·776
5·07	10·293	1·779
13·85	19·718	1·745
28·33	28·869	1·706
39·89	34·072	1·679
49·81	38·138	1·646
62·18	41·445	1·640
75·86	44·934	1·622
	Mittel	1·700

$S = 114·6$ $B = -0·02$

Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt ca. 4 %.

Tabelle 4.

Kohlendioxyd bei 0°. Kohlenmenge 17·6958 g.

c_1	c_2	k_1	k
0·05	0·8491	24·9	1·045
0·32	3·4601	159·0	1·189
1·09	8·5059	89·0	1·230
2·54	15·148	60·5	1·214
8·30	27·782	52·0	1·211
17·35	39·898	48·9	1·132
31·59	50·241	52·7	1·086
45·72	56·818	56·0	1·061
58·91	61·372	58·9	1·047
70·32	64·529	61·6	1·011
75·51	65·854	62·2	1·034
		Mittel	1·115

$S = 114{\cdot}6$ $B = -0{\cdot}02$

Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt 9 %.

Überblickt man die Werte von k, so zeigt sich in allen Reihen eine kleine Abnahme mit wachsender Konzentration. Da alle Reihen sich gleich verhalten, so hätte dies durch Wahl eines etwas andern Werts für B weggeschafft werden können. Ich habe die Rechnung nicht durchgeführt, weil wegen des etwas zweifelhaften Werts von S der absolute Wert von k ebenfalls etwas zweifelhaft ist, so dass die Rechnung nicht lohnt.

Trotz des kleinen Gangs wird man die Konstanz von k wohl als ausserordentlich gut bezeichnen können, ein Beweis, wie exakt die Messungen von Herrn Titoff angestellt worden sind, und ein Beweis, wie genau die Formel die Versuche wiedergibt.

Wie oben bemerkt, ist $k = \log K - \log S$, also $\log K = k + \log S$. Da es nur auf den Wert von K ankommt, und dieser erhalten wird, indem man zu den in den Tabellen gegebenen Werten von k noch $\log S$, also eine verhältnismässig grosse Zahl addiert, so sind die Abweichungen von K vom Mittel prozentisch noch bedeutend kleiner, als die in den Tabellen gegebenen Werte von k auf den ersten Blick vermuten lassen. Ich habe mit Absicht nur die k-Werte stehen lassen, weil sie viel schärfer als die K-Werte die Gültigkeit meiner Formel beweisen.

Der Wert von S ist etwas zweifelhaft; wie oben bemerkt, kann er nicht kleiner als der gewählte Wert 114·6 sein, höchstens grösser. Würde man seinen Wert etwas erhöhen, so würde die Konstanz von k noch besser werden.

Aus den Tabellen ergibt sich ferner, dass S unabhängig von

der Temperatur ist; hierdurch wird die auf S. 669 aufgestellte Hypothese bestätigt. Ferner zeigt es sich, dass A unabhängig von der Temperatur ist. Da der Wirkungskoeffizient:

$$K = K_0 e^{\frac{A(S-x)}{S}}$$

ist (siehe Abh. II, S. 645), so würde, da K mit der Temperatur sich stark ändert, hieraus folgen, dass K_0 eine Funktion der Temperatur ist. Die Versuche reichen nicht aus, um die Funktion festzulegen; es ist dies auch deswegen vorläufig nicht möglich, weil wegen der nicht absoluten Sicherheit von S auch den k-Werten noch Fehler anhaften. Eine spätere experimentelle Arbeit muss diese Beziehungen aufklären.

3. Adsorption von Kohlenoxyd durch Kohle.

Die Messungen über die Adsorption von Kohlenoxyd durch Kohle, welche von Miss Homfray ausgeführt worden sind, reichen lange nicht bis zum Maximum der Adsorption; da infolgedessen ziemlich weit extrapoliert werden musste, so sind die nachfolgenden Rechnungen nicht so sicher wie die vorhergehenden. Für S nehme ich wieder den von Arrhenius extrapolierten Wert 181.

Tabelle 5.

Kohlenoxyd bei 194·7° absolut.

c_1	c_2	k_1	k
9·2	155·8	19·1	— 1·027
6·7	147·9	17·5	— 1·078
4·4	130·2	18·8	— 1·065
2·84	112·9	18·5	— 1·055
1·98	95·0	18·7	— 1·000
1·07	77·0	18·9	— 1·025
0·40	51·26	18·4	— 1·070
0·07	18·5	18·0	— 1·123
		Mittel	1·055

$S = 181$ $B = -0{\cdot}008$

Die grösste Abweichung der k-Werte vom Mittel beträgt 6·4%.

Tabelle 6.

Kohlenoxyd bei 273° absolut.

c_1	c_2	k
0·80	7·03	0·274
1·98	15·51	0·264
1·73	16·84	0·161
3·34	23·53	0·254
5·94	35·76	0·237
9·68	49·40	0·213

$S = 181$ $B = -0{\cdot}007$

In der von Miss Homfray gegebenen Tabelle sind noch die Werte $c_1 = 7{\cdot}14$ und $c_2 = 44{\cdot}52$ aufgenommen. Da sie aber nur berechnet und nicht direkt beobachtet sind, habe ich sie weggelassen[1]).

Auch hier zeigt sich eine genügende Konstanz von k; die Werte schwanken um einen Mittelwert, und erklären sich die Abweichungen aus den Beobachtungsfehlern, die zum Teil, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, recht beträchtlich gewesen sein müssen. So wurde z. B. bei einer Konzentration von 1·98 adsorbiert 15·51, und bei einem zweiten Versuch bei der kleinern Konzentration von 1·73 wurden 16·84 aufgenommen. Diesen beiden letzten Zahlen entspricht der k-Wert 0·161 in der obigen Tabelle, welcher von den übrigen stark abweicht.

Dass in beiden Tabellen die Rechnung nicht mit genau dem gleichen Wert von B durchgeführt werden konnte, erklärt sich wohl daraus, dass nicht der richtige Wert von S extrapoliert worden ist. Berücksichtigt man dies, so ist der Schluss, dass auch in diesem Fall A unabhängig von der Temperatur ist, wohl erlaubt.

4. Adsorption von Äthylen durch Kohle.

Auch in diesem Fall genügen die Daten von Miss Homfray nicht, um den Maximalwert der Adsorption zu berechnen. Ich habe wieder den von Arrhenius extrapolierten Wert benutzt, der den grössten beobachteten adsorbierten Mengen bei 0° sehr nahe kommt.

Tabelle 7.

c_1	c_2	k_1	k
7·0	153·8	12·3	1·158
4·0	137·0	13·2	1·189
2·28	118·0	11·3	1·176
1·77	109·0	11·2	1·175
0·87	84·9	11·6	1·144
0·54	71·4	10·4	1·146
0·15	38·9	11·3	1·127
		Mittel	1·16

$S = 173$ $B = -0{\cdot}0096$

Auch hier ist k wieder ausserordentlich konstant; die grösste Abweichung vom Mittel beträgt 2·6 %. Bei den übrigen Temperaturen liegen so wenige Messungen vor, dass sie für die Rechnung nicht verwertet werden können.

[1]) Die Werte sind wahrscheinlich nicht richtig interpoliert, da der mit diesen Zahlen berechnete Wert von k herausfällt.

5. Adsorption von Stickstoff durch Kohle.

Über die Adsorption von Stickstoff durch Kohle liegen umfangreiche Messungen von Herrn Titoff vor. Wenn auch die bei -79^0 ausgeführten Versuche zeigen, dass auch hier ein Maximum der Adsorption auftritt, so reichen sie doch leider an dasselbe nicht nahe genug heran, dass mit Sicherheit sein Wert extrapoliert werden kann.

Um den ungefähren Wert festzustellen, habe ich in Koordinatenpapier $\log c_1$ und $\log c_2$ eingetragen und dann die Kurve ausgezogen. Die Extrapolation ergab so den Wert $S = 100$. Dass dieser jedenfalls nicht weit von der Wahrheit entfernt ist, zeigt ein Blick auf die beistehende Figur, welche ich der Arbeit Titoffs entnehme; zieht man die der Temperatur -79^0 entsprechende Kurve weiter, so kommt man ebenfalls auf den Maximalwert $\log a$ ($= \log c_2$) $= 2$, also $S = 100$.

Tabelle 8.

Stickstoff bei — 79°. Kohlenmenge = 35·662 g.

c_1	c_2	k
0·15	0·145	1·613
0·46	0·894	1·298
1·25	3·468	1·101
6·64	12·042	1·150
14·95	20·025	1·153
27·14	27·942	1·140
38·84	33·427	1·130
54·29	38·390	1·136
74·06	43·509	1·135
	Mittel	1·206

$S = 100$ $B = -0{\cdot}016$

Die ersten beiden Werte von k weichen vom Mittel stark ab; die übrigen sind aber ausserordentlich konstant.

Tabelle 9.

Stickstoff bei 0°. Kohlenmenge 35·662 g.

c_1	c_2	k
0·43	0·111	2·188
1·21	0·298	2·204
3·93	0·987	2·184
12·98	3·043	2·182
22·94	5·082	2·173
34·01	7·047	2·172
56·23	10·310	2·172
77·46	13·053	2·164
	Mittel	2·18

$S = 100$ $B = -0{\cdot}016$

Die grösste Abweichung in den k-Werten vom Mittel beträgt ca. 1%.

Tabelle 10.

Stickstoff bei 30°. Kohlenmenge = 35·662 g.

c_1	c_2	k
0·86	0·082	2·620
2·03	0·0227	2·548
6·45	0·766	2·513
14·46	1·718	2·498
23·96	2·764	2·493
34·76	3·875	2·491
45·54	4·959	2·483
65·00	6·646	2·485
75·23	7·490	2·482
	Mittel	2·512

$S = 100$ $B = -0{\cdot}016$

Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt ca. 4%.

Tabelle 11.

Stickstoff bei 80°. Kohlenmenge = 35·662 g.

c_1	c_2	k
1·14	0·0452	3·000
2·66	0·1154	2·961
9·18	0·4330	2·919
19·89	0·9021	2·929
29·72	1·3170	2·932
47·09	2·007	2·938
62·27	2·572	2·943
77·01	3·180	2·933
	Mittel	2·94

$S = 100$ $B = -0·016$

Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt 2 %.

Tabelle 12.

Stickstoff bei 151·5°. Kohlenmenge = 35·662 g.

c_1	c_2	k
1·89	0·0371	3·306
4·18	0·0754	3·343
8·34	0·1416	3·368
19·44	0·3168	3·383
31·61	0·5052	3·388
49·42	0·7740	3·393
63·30	0·9795	3·397
77·07	1·172	3·399
	Mittel	3·399

$S = 100$. $B = -0·016$

Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt 1·9 %.

Überblickt man die k-Werte, so zeigt sich auch hier wieder eine ausserordentlich gute Konstanz. Die Abweichungen vom Mittel sind regellos verteilt und rühren daher sicher von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern her. **Wie beim Kohlendioxyd sind auch beim Stickstoff S und B unabhängig von der Temperatur, dagegen ändert sich k stark mit der Temperatur.**

In Herrn Titoffs Abhandlung findet sich noch eine Anzahl von Beobachtungsreihen über die Adsorption von Ammoniak durch Kohle. Auch in diesem Fall ist das Maximum nicht beobachtet worden. Herr Arrhenius schätzt es zu 158. Ich halte diese Zahl für viel zu niedrig. Da nämlich das Maximum bei dem Kohlendioxyd bei 114·6 liegt, und Ammoniak bekanntlich in viel höherm Masse von der Kohle adsorbiert wird, so wird wahrscheinlich das Maximum viel grösser als 114·6 sein.

Da ich unter diesen Umständen keinen Anhaltspunkt für den wahren Wert der Sättigung habe, so teile ich meine Rechnungen nicht mit; nur erwähnen möchte ich, dass bei Annahme eines bedeutend grössern Werts als 158 meine Formel auch hier die Versuche wiedergibt.

Jedenfalls lässt sich aus der ausserordentlich guten Konstanz der k-Werte in den vorhergehenden Tabellen schliessen:

Die Formel:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right)S = Kxe^{\frac{A(S-x)}{S}}$$

gilt sowohl für Lösungen als auch für Gase, soweit die Versuche reichen.

6. Die Adsorptionsformel von Arrhenius.

Wie in der Einleitung erwähnt, habe ich in meiner ersten Abhandlung die folgende Differentialgleichung für die Adsorptionserscheinungen aufgestellt:

$$\frac{dx}{dc} = k_0(S-x)e^{-Ax},$$

welche integriert bei Vernachlässigung der höhern Glieder liefert:

$$\ln\frac{S}{S-x} - Ax = kc. \tag{3}$$

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) stellt Herr Arrhenius für die Adsorptionserscheinungen die Gleichung auf:

$$k\frac{dx}{dc} = \frac{(S-x)}{x},$$

welche integriert gibt:

$$\log\frac{S}{S-x} - 0{\cdot}4343\frac{x}{S} = \frac{1}{k}c. \tag{5}$$

Da der Wert von S aus den Betrachtungen direkt bestimmt wird, enthält die Formel nur eine willkürlich zu wählende Konstante, während die bisher allgemein benutzte Formel $c_2 = kc_1^n$, deren zwei, nämlich k und n enthält.

Offenbar ist die Arrheniussche Formel nur ein Spezialfall meiner Formel (3), indem $A = \frac{0{\cdot}4343}{S}$ gesetzt wird. Da meine Formel zwei willkürlich zu wählende Konstanten enthält, nämlich A und k, so ist es natürlich, dass sie sich den Beobachtungen besser anschmiegt als die Arrheniussche.

[1]) Loc. cit.

Es fragt sich nun, vermag die letztere die Beobachtungen wiederzugeben, und sind die Schwankungen des k-Werts, welche in den von Arrhenius gegebenen Tabellen auftreten, stets auf Versuchsfehler zurückzuführen? Um dies zu entscheiden, habe ich meine umfangreichen Messungen mit Essigsäure, welche ich von allen bisher auf diesem Gebiet angestellten Messungen für die zuverlässigsten halte, und bei denen sowohl die Konzentration als auch der Kohlegehalt stark variiert werden, nach der Formel von Arrhenius berechnet. Des bessern Vergleichs wegen habe ich die Konstante k meiner Formel (4) hinzugefügt.

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten, wie bisher, k_1 die Konstante der Arrheniusschen und k die meiner Formel (4).

Tabelle 13[1]).

Essigsäure mit 5 g Kohle.

c_1	c_2		k_1	k
34·68	0·521			
22·45	0·540	$S = 0{\cdot}523$		
16·94	0·508			
12·12	0·491		0·066	1·534
7·553	0·455		0·067	1·521
4·220	0·437		0·100	1·365
2·029	0·355		0·098	1·499
0·850	0·300		0·142	1·438
0·291	0·222		0·191	1·448
0·0756	0·146		0·276	1·381
0·0062	0·035		0·164	1·405

Tabelle 14[2]).

Essigsäure mit 10 g Kohle.

c_1	c_2		k_1	k
32·917	1·031			
23·066	1·049	$S = 1{\cdot}058$		
15·838	1·016			
8·219	1·138			
4·570	0·838		0·074	1·243
0·790	0·570		0·129	1·264
0·670	0·558		0·144	1·229
0·112	0·317		0·219	1·252
0·0772	0·218		0·243	1·226
0·0993	0·090		0·180	1·241

[1]) Tabelle 6 von Abh. II.

[2]) Tabelle 7 von Abh. II.

Tabelle 15[1]).

Essigsäure mit 20 g Kohle.

c_1	c_2		k_1	k
23·131	2·096	$S = 2·119$		
19·083	2·167			
14·635	2·095			
6·897	1·873		0·080	0·851
1·710	1·400		0·107	0·921
0·7598	1·178		0·146	0·901
0·5032	1·089		0·179	0·860
0·2753	0·888		0·196	0·919
0·1831	0·779		0·215	0·926
0·0654	0·570		0·295	0·857
0·0393	0·431		0·265	0·918
0·0106	0·229		0·259	0·857
0·0091	0·200		0·228	0·884

Tabelle 16[2]).

Essigsäure mit 40 g Kohle.

c_1	c_2		k_1	k
30·169	4·429	$S = 4·434$		
21·197	4·541			
13·665	4·192			
9·519	4·573			
6·061	3·752		0·073	0·570
2·743	3·282		0·096	0·533
2·019	3·025		0·100	0·571
0·4365	2·113		0·170	0·545
0·172	1·556		0·205	0·569
0·0746	1·186		0·258	0·520
0·0201	0·5789		0·203	0·584
0·0066	0·2884		0·147	0·557

Aus den Tabellen geht hervor, dass von einer Konstanz von k_1 nicht gut die Rede sein kann; bei allen Beobachtungsreihen steigt k_1 um mehr als das Dreifache, um darauf langsam zu fallen. Die Arrheniussche Formel vermag also nur in vereinzelten Fällen die Beobachtungen wiederzugeben. Dies war zu erwarten, denn da die Formel:

$$l\frac{S}{S-x} - Ax = kc,$$

[1]) Tabelle 8 von Abh. II.

[2]) Tabelle 9 von Abh. II.

in der A und k aus den Beobachtungen berechnet werden, und die infolgedessen zwei willkürlich zu wählende Konstanten enthält, die Versuche nicht in allen Fällen wiedergibt, so gilt dies erst recht von der analog gebauten Arrheniusschen, die nur eine willkürliche Konstante enthält. Die Formel (4) dagegen bewährt sich, wie aus der Konstanz der k-Werte hervorgeht, auch hier gut.

Man hätte die Arrheniussche Formel auch so prüfen können, dass man A aus den verschiedenen Beobachtungsreihen berechnete und prüfte, ob der so gefundene Wert von A proportional $\frac{0\cdot4343}{S}$ sei. Dies würde auf dasselbe herauskommen, als wenn man meine Formel (3) mit zwei Konstanten benutzte. Da diese aber bei kleinen Kohlenmengen die Versuche nicht wiedergibt, so gilt dasselbe auch von der Arrheniusschen. Zieht man weiter in Betracht, dass die letztere bei den Gasen bei hohen Temperaturen völlig versagt[1]) (vgl. Tabelle 1 und 4 die k_1-Werte), und bei tiefen Temperaturen auch noch grosse Schwankungen von k_1 auftreten, so wird man ihr keinen grossen Geltungsbereich zuschreiben können.

7. Schluss.

Aus den oben mitgeteilten Berechnungen geht hervor, dass die neue Adsorptionsisotherme die Adsorption von Gasen gut wiedergibt. Wenn auch wegen der Unsicherheit der S-Werte die Rechnung nicht ganz einwandsfrei ist, so kann trotzdem die Richtigkeit dieses Ergebnisses nicht bezweifelt werden, da die Rechnung unter den möglichst ungünstigen Bedingungen durchgeführt worden ist. Beim Kohlendioxyd z. B. ist der niedrigste S-Wert, welcher möglich ist, benutzt worden; eine Erhöhung seines Werts würde die Konstanz von k noch besser hervortreten lassen, also die neue Formel noch besser bestätigen.

Wegen der Unsicherheit, welche den S-Werten anhaften, werden sich auch die numerischen Werte der Konstanten A und k noch verschieben; ich halte es deswegen für verfrüht, weitere theoretische Spekulationen anzustellen und Beziehungen zwischen diesen und andern physikalischen Grössen aufzustellen.

Zusammenfassung der Resultate.

Die in der vorigen Abhandlung theoretisch abgeleitete Adsorptionsisotherme:

[1]) Siehe Arrhenius, loc. cit. S. 21.

$$\left(\frac{a-x}{v}\right)S = K e^{\frac{A(S-x)}{S}} x,$$

in der x die adsorbierte Menge, a die ursprünglich vorhandene gasförmige oder gelöste Menge, und v das Volumen, also $\frac{a-x}{v}$ die Konzentration und S die Sättigung, d. h. das Maximum der Adsorption, und schliesslich A und K zwei Konstanten bedeuten, gibt die Versuche über die Adsorption von Gasen gut wieder. S und A sind wahrscheinlich unabhängig von der Temperatur, K ist dagegen eine Funktion der Temperatur[1]).

[1]) In der Tabelle auf S. 655 (Abh. II) haben sich einige Rechenfehler eingeschlichen; sie muss durch die folgende ersetzt werden:

log k	k
1·212	16·3
1·141	13·8
1·266	18·4
1·215	16·4
1·203	16·0

Die gezogenen Schlüsse bleiben unverändert.

Münster i. W., 27. Oktober 1911.

Fraktionierte Koagulation.

Beziehungen zwischen Teilchengrösse und Stabilität disperser Systeme.

Von

Sven Odén.

(Eingegangen am 14. 11. 11.)

Als für die Charakteristik disperser Systeme besonders wichtige Grösse kann man den Dispersitätsgrad oder den Grad der Zerteilung betrachten. Wenn wir jedoch zwei in bezug auf Dispersionsmittel und Natur der dispersen Phase gleiche Systeme vom selben Dispersitätsgrad haben, so können sie doch in zweierlei Hinsicht verschieden sein. In dem einen System können sich Teilchen verschiedener Grösse vorfinden, ohne dass eine gewisse Teilchengrösse besonders vorherrschend ist. Das ganze System muss nun eine gewisse mittlere Dispersität besitzen, welche die je nach den Mengenverhältnissen der einzelnen Teilchengrössen verschiedenen Werte hat. Bei einem andern System dagegen, dessen Teilchen alle ebenso gleichgross sind, und das denselben Dispersitätsgrad wie das erste hat, können wir andere Eigenschaften vermuten. Dass dies in gewisser Hinsicht auch der Fall ist, ist von mir an Konzentrationskurven bei Temperaturvariation für das Gleichgewichtssystem: Schwefelhydrosol + $NaCl \rightleftarrows$ Koagulum + Dispersionsmittel dargelegt worden[1]).

Wir können somit ungleichkörnige (anisopsegmatische, polydisperse) von gleichkörnigen (isopsegmatischen, monodispersen) Systemen trennen[2]).

Aber auch in anderer Hinsicht können die Systeme verschieden sein, insofern als die Gestalt der einzelnen Teilchen bei zwei übrigens gleichen Systemen ungleichartig sein kann. In letzter Zeit sind von mehrern Forschern Einflüsse dieser Art zur Erklärung optischer Eigentümlichkeiten — H. Siedentopf[3]), R. Zsigmondy[4]), The Sved-

---

[1]) Koll. Zeitschr. **9,** 100—106 (1911).

[2]) Die Bezeichnung „polydispers“ stammt von Wo. Ostwald (Grundriss der Kolloidchemie, 2. Aufl., S. 39, Dresden 1911) her.

[3]) Ber. d. d. physik. Ges. **3,** 268—286 (1905); Physik. Zeitschr. **6,** 855—866 (1905).

[4]) Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 112 (Jena 1905).

berg[1]) —, sowie Eigentümlichkeiten in der Brownschen Bewegung The Svedberg[1]) herangezogen worden.

Will man die gleichkörnige oder ungleichkörnige Beschaffenheit disperser Systeme näher studieren und sucht deshalb nach Methoden, um die Teilchen einer gewissen Grösse von andern zu isolieren, so scheint hierzu besonders die von H. Bechhold ausgearbeitete Ultrafiltration[2]) von allgemeiner Brauchbarkeit zu sein. Indem man die zu untersuchende Flüssigkeit durch ein Filter von geeigneter Durchlässigkeit presst, werden ja Teilchen, die eine gewisse Grösse übersteigen, zurückgehalten, und die übrige Flüssigkeit läuft frei hindurch. Wenn man nun für eine zweite Filtration ein Filter von geringerer Durchlässigkeit verwendet, so gehen wie vorher die kleinsten durch, es blieben aber jetzt Teilchen einer gewissen Grösse zurück. Diese Teilchen sind nun, falls die Durchlässigkeitsgrade der Filter einander nahe liegen, von ziemlich gleichmässiger Beschaffenheit. Durch Wiederholung dieses Verfahrens mit einer dazu geeigneten Serie von Filtern würde eine Trennung in Fraktionen von für jede Fraktion fast gleichmässiger Beschaffenheit erreicht werden. Von Bechhold sind auch in dieser Weise mehrere Kolloide durch „fraktionierte Filtration“ in Einzelfraktionen zerlegt worden. Eine weitgehende auf Ultrafiltration gegründete Analyse disperser Systeme in bezug auf die Teilchengrösse ist jedoch meines Wissens bisher nicht ausgeführt.

Ein Übelstand dieses Verfahrens besteht darin, dass die Poren des Filters durch Adsorption kolloider Teilchen verstopft werden. Infolgedessen bleibt die Durchlässigkeit eines Filters nicht konstant, sondern ist am Anfang grösser als gegen Ende, wodurch die Grenzen zwischen zwei Fraktionen unscharf werden.

Diese Adsorption von Teilchen verringert auch die Ausbeute in den einzelnen Fraktionen, und zwar in einem wahrscheinlich nicht gleichen Verhältnis.

Eine andere Methode, die von Bechhold[3]), Perrin[4]) u. a. angewendet worden ist, besteht in der fraktionierten Zentrifugation, wodurch speziell von Perrin sehr gleichkörnige disperse Systeme aus einem Gemenge verschiedener Grössen isoliert worden sind. Diese

---

[1]) Koll. Zeitschr. 9, 51—53 (1911).

[2]) Z. f. Elektroch. 12, 777 (1906); Koll. Zeitschr. 1, 107 (1906); 2, 3—9, 33 bis 41 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 257—318 (1907); 64, 328—342 (1908); van Bemmelen, Gedenkboek, S. 430—434 (Helder 1910).

[3]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 273 (1907); van Bemmelen, Gedenkboek, S. 431 (Helder 1910).

[4]) Koll. Beihefte 1, 244 ff. (1910).

Methode versagt jedoch, wenn die einzelnen Teilchen so klein sind, dass sie auch trotz intensiven Zentrifugierens nicht merklich zu sedimentieren beginnen. Schliesslich sei erwähnt, dass für einen speziellen Fall das direkte Studium der eben erwähnten Temperaturgleichgewichte des Schwefelhydrosols gewisse Aufschlüsse über die Verteilung der verschiedenen Teilchengrössen des dispersen Systems ergibt. Wie weit sich diese Methode auch für andere reversible Systeme, speziell für das Studium der Eiweissstoffe verwenden lässt, hoffe ich, später berichten zu können.

Eine Methode zur Trennung der verschiedenen Teilchengrössen bietet schliesslich die fraktionierte Koagulation.

Seit einigen Jahren mit dem Studium der Schwefelhydrosole beschäftigt, habe ich gefunden, dass die grossen Teilchen gegen Koagulatoren bedeutend empfindlicher sind als die kleinen, und dass sich durch gewisse Salzzusätze eine Trennung in Fraktionen von verschiedener Grösse bewerkstelligen liess.

Betrachtet man die dispersen Systeme als Zwischenstufen zwischen wahren Lösungen und typisch zweiphasigen Gebilden, so könnte man für die Salzkoagulation vermuten, dass mit der grössern Entfernung von den Molekulardispersoiden, also mit wachsender Grösse der Teilchen, unter sonst gleichen äussern und innern Bedingungen, die zur Überführung in typisch zweiphasige Gebilde nötige Salzkonzentration abnehmen muss, mit andern Worten, dass bei Salzzusatz die grossen Teilchen instabiler sind als die kleinen[1]).

Dieser Schluss scheint sich auch in den folgenden Untersuchungen zu bewähren.

Wenn nun der Koagulationsprozess reversibel ist, können offenbar die bei gewisser Salzkonzentration entstandenen Koagula sich wieder auflösen, und eine Trennung in Fraktionen ist durchführbar. Eine notwendige Bedingung für das Gelingen derartiger Versuche ist die, dass die Teilchen der durch Auflösung der Koagula erhaltenen Systeme von derselben Grösse wie im Anfangssysteme sind. Dies scheint auch bei geeigneter Wahl der Koagulatoren realisierbar zu sein. Aus teilweise nicht beendigten Untersuchungen scheint hervorzugehen, dass bei reversibler Koagulation die einzelnen Teilchen sich nur zusammenballen, um beim Entfernen des Koagulators sich wieder zu trennen.

---

[1]) Wo. Ostwald rechnet in seinem Grundriss der Kolloidchemie, I. Aufl., S. 347 zu den stabilisierenden Faktoren einen „möglichst hohen Dispersitätsgrad". Als experimentelle Belege werden jedoch nur die verschiedenen Sedimentationsgeschwindigkeiten grosser und kleiner Teilchen angeführt.

Da diese fraktionierte Koagulationsmethode die Verwendung einer schon von der Eiweisschemie benutzten Arbeitsmethode in der anorganischen Kolloidchemie bildet, habe ich die Anwendbarkeit dieser Methode für disperse Systeme ein wenig näher untersucht[1]).

Das Gelingen dieser Methode bei den unten zu besprechenden Versuchen dient als Beweis für den oben ausgesprochenen Satz, dass für reversiblen Koagulationen die Empfindlichkeit gegen den Koagulator unter sonst gleichen Verhältnissen mit dem Dispersitätsgrad abnimmt.

Eine direkte Feststellung dieses Verhaltens an den gereinigten einzelnen Fraktionen wurde auch in den meisten Fällen gemacht.

Einige Beobachtungen verschiedener Forscher in gleicher Richtung, die sich fast ausnahmslos auf organische Kolloide beziehen, sollen zuerst kurz besprochen werden.

Zur Geschichte der fraktionierten Koagulation.

Schon ehe sich eine kolloidchemische Wissenschaft entwickelt hatte, hat sich die physiologische Chemie und speziell die Eiweisschemie der verschiedenen aussalzenden Wirkungen der Elektrolyte bedient, um verschiedene Eiweissstoffe voneinander zu trennen. Andeutungen hierüber finden sich bei P. L. Panum[2]), Robin und Moyse[3]), R. Virchow[4]). Genauere Ausarbeitung hat die Methode durch eine Mehrzahl von Forschern erfahren; u. a. sind hier zu erwähnen: Tolmatscheff, O. Hammarsten, A. Heynsius, W. Kühne und besonders F. Hofmeister und seine Schüler[5]).

Die Ergebnisse dieser Forschungen sind kurz zusammengefasst folgende: Wird eine verschiedene Eiweissstoffe enthaltende Lösung mit steigenden Mengen des Koagulators versetzt, so scheiden sich bei für jeden Eiweissstoff charakteristischer Konzentration Koagula aus, die sich abtrennen lassen, um durch Behandlung mit Wasser wieder in Lösung zu gehen. Für die bei verschiedenen Konzentrationen herausfallenden Körper könnten im allgemeinen chemisch verschiedene Eigenschaften

[1]) Eine vorläufige Mitteilung: „Über die Darstellung kolloider Schwefellösungen von verschiedenem Dispersitätsgrad durch fraktionierte Koagulation“ erschien in der Koll. Zeitschr. 8, 186—193 (1911).

[2]) Virchows Archiv f. path. Anatomie 4, 419—468 (1852).

[3]) Vgl. Virchow, loc. cit.

[4]) Virchows Archiv f. path. Anatomie 6, 572—580 (1854).

[5]) Näheres hierüber siehe: O. Cohnheim, Chemie der Eiweisskörper. 3. Aufl. S. 164 ff (Braunschweig 1911).

gezeigt werden, und die Fällungsgrenzen wurden als „ebenso charakteristisch für den Eiweissstoff wie etwa der Löslichkeitsgrad für einen kristallisierten Körper" (Hofmeister[1])) aufgefasst. Zu bemerken ist jedoch, dass sich bei saurer Reaktion oder veränderter Temperatur die Fällungsgrenzen oft verschieben. Als Koagulatoren wurden gewöhnlich Ammoniumsulfat, Chlornatrium, Magnesiumsulfat, Kaliumacetat, Ammoniumsulfat + Zinksulfat verwendet, welch letzteres sich besonders wirksam zeigte. Die Calciumsalze wurden auch benutzt, liessen aber die Koagulation oft irreversibel verlaufen.

Die Eiweisskörper lassen sich je nach ihrer Aussalzbarkeit in drei Gruppen einteilen. Die zur ersten Gruppe gehörigen lassen sich durch Chlornatrium schon vor Sättigung ausfällen und werden durch Ammoniumsulfatkonzentration unter 25 % ausgesalzen. Hierher gehören Fibrinogen, Kasein und andere Nukleoalbumine des Zellprotoplasmas von kompliziertem Bau.

Für die zweite Gruppe gilt, dass sie mit Natrium und Magnesiumsulfat erst bei Sättigung ausfallen. Die für Ammoniumsulfat wirksame Konzentration schwankt zwischen 25—40 %. Unter diesen Eiweissstoffen sind zu nennen, die tierischen Globuline, die Mucine und die primären Albumosen.

Zu der dritten Gruppe gehören die schwer aussalzbaren, die durch Ammoniumsulfat erst nahe der Sättigung, ungefähr 75 % ausfallen; es sind dies die Albumine, das Hämoglobin und die Deuteroalbumosen.

Die Spaltprodukte der Eiweisskörper, die Peptone, endlich werden durch Ammoniumsulfat überhaupt nicht koaguliert.

Infolge dieser Beobachtungen wurde von verschiedener Seite hervorgehoben, dass mit steigender Empfindlichkeit gegen Koagulatoren ein komplizierterer Bau der Stoffe Hand in Hand geht.

Man nahm sowohl an, dass die für bestimmte Salzgrenzen koagulierenden einzelnen Fraktionen eines Gemisches, verschiedenen Stoffen entsprächen, als auch, dass, je leichter sich die Fraktion aussalzen liess, das entsprechende „Molekulargewicht" um so grösser sei.

Gegen diese Auffassung wurde von E. Fischer und E. Abderhalden[2]) hervorgehoben, dass auch besonders einfach konstituierte Polypeptide sich leicht aussalzen lassen, und dass die geschilderte Anschauung nicht für alle Fälle zutreffend sei.

Wo. Ostwald begegnet diesem Einwand und hebt hervor, dass die Möglichkeit eines grossen Dispersitätsgrads bei diesen mehr ein-

[1]) Zitiert nach Cohnheim, loc. cit. S. 166.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3546 (1907).

fachen Stoffen vorliege, wodurch die grössere Empfindlichkeit bedingt werde.

Besondere Beachtung verdienen auch die Untersuchungen von C. Oppenheimer[1]), wonach Serumalbumin durch Fraktionieren mit Ammoniumsulfat in mehrere Fraktionen mit nach wiederholtem Umfällen konstanter Fällungskonzentration zerlegt werden kann. Die chemische Untersuchung dieser Fraktionen liess jedoch keine Verschiedenheit erkennen.

Es scheint, als ob es sich hier um das Auftreten verschiedener Teilchengrössen desselben Stoffs handle. Bisher fehlen jedoch Untersuchungen, da ja die Eiweissstoffe für ultramikroskopische Untersuchungen zur Ermittlung der Teilchengrösse besonders wenig geeignet sind.

Man kann hoffen, dass durch Verwenden des durch The Svedberg[2]) experimentell geprüften, von W. Sutherland[3]), A. Einstein[4]) und M. v. Smoluchowski[5]) auf kinetischer Grundlage aufgestellten Diffusionsgesetzes auch für die meisten ultramikroskopisch nur durch Lichtkegel gekennzeichneten Eiweissstoffe Aufschlüsse über deren Dispersitätsgrad und den Zusammenhang mit der Ausfällbarkeit zu erhalten sind.

Da es sich für die unten zu erwähnenden Kolloide erwiesen hat, dass die Empfindlichkeiten gegen Koagulatoren und Dispersitätsgrad sich antibat verhalten, so gewinnt dieser schon früher von den Eiweisschemikern ausgesprochene Zusammenhang an Wahrscheinlichkeit[6]).

In neuester Zeit ist auch von Mme Z. Gruzewska[7]) gezeigt worden, dass, wenn reine Glykogenlösungen mit Alkohol fraktioniert werden, die bei kleiner Alkoholkonzentration ausfallenden Teilchen grösser sind als die bei grösserer.

Ich gehe jetzt zu meinen eigenen Untersuchungen über.

---

[1]) Archiv f. An. u. Phys. **1903,** 201.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67,** 105—111 (1909); Arkiv f. kemi etc. utg. af Kgl. Svenska Vet. Akad. i Stockholm **3,** Nr. 22 (1909); **4,** Nr. 12 (1911); vgl. auch The Svedberg und Andrea Andreen-Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **76,** 145—155 (1911).

[3]) Austral. Assoc. 10th Meet., Dundeen 1904, 117—121 (1905); Phil. Mag. [6] **9,** 781—785 (1905).

[4]) Ann. d. Physik [4] **17,** 549—560 (1905); **19,** 289—306 (1906).

[5]) Ann. d. Physik [4] **21,** 756—780 (1905).

[6]) Vgl. H. Bechhold, Koll. Zeitschr. **2,** 9, 36 (1907).

[7]) Compt. rend. Soc. biol. **1910,** 526—528.

Fraktionierte Koagulation von Schwefelhydrosolen.

Koagulator: $NaCl$.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen über die Verwendung der fraktionierten Koagulationsmethode auf Schwefelhydrosole dienten teils die durch Zersetzen von $Na_2S_2O_3$ mit Schwefelsäure nach M. Raffo[1]) dargestellten, teils die durch Einleiten von H_2S in SO_2-Wasser erhaltenen Schwefelhydrosole. Die erstern sind, namentlich wenn die Thiosulfatlösung langsam zur Säure getröpfelt wird, von geringerer Verschiedenheit der Körner und viel disperser als die letztern.

Die ungleich grossen Teilchen dieser Dispersoide besitzen nun unter sonst gleichen Verhältnissen mit abnehmender Teilchengrösse abnehmende Empfindlichkeit gegen den Koagulator, und die Arbeitsmethode geht darauf aus, die Konzentration des Koagulators bestimmte Schwellenwerte erreichen zu lassen und für jede Konzentration die ungefällten Teilchen abzutrennen. Man kann natürlich auch von kleinern nach grössern Schwellenwerten schreiten und die einzelnen Koagula als Fraktionen absondern. Als Koagulator wurde stets $NaCl$ verwendet. Da erfahrungsgemäss eine solche Abtrennung einerseits nicht vollständig und scharf verläuft, und ferner vielen Bedingungen von ziemlich grossem Einfluss auf die zur Ausfällung von Teilchen einer gewissen Grösse nötigen Schwellenwerte des Koagulators sind, habe ich, um möglichst grosse Übereinstimmung bei verschiedenen Versuchsserien zu erzielen, die verschiedenen Einflüsse untersucht, wonach bei den fortgesetzten Untersuchungen stets unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet wurde. Eine etwas ausführlichere Erwähnung scheint mir daher berechtigt, und zwar möge dies an einem konkreten, als typisch anzusehenden Beispiele geschehen.

Zuerst seien die wichtigsten Einflüsse auf die Schwellenwerte erwähnt. Sie stimmen im allgemeinen mit frühern Beobachtungen verschiedener Autoren über die Koagulation der Kolloide überein[2]).

Bei gegebenen Teilchengrössen sind zu beachten:

1. **Die Koagulationszeit.** Wenn man die Salzlösung längere Zeit

---

[1]) Koll. Zeitschr. **2**, 358 (1908).

[2]) Vgl. die Lehrbücher der Kolloidchemie von H. Freundlich (Leipzig 1909), Wo. Ostwald (Dresden 1909); für den speziellen Fall des kolloiden Schwefels: Fr. Selmi, mehrere Arbeiten, die in dem Buche von J. Guareschi: Francesco Selmi e la sua opera scientifica (Turin 1911) erwähnt und zum Teil abgedruckt sind; M. Raffo, Koll. Zeitschr. **2**, 358 (1908); **9**, 58 (1911); The Svedberg, Koll. Zeitschr. **4**, 49—55 (1909); S. Odén, Arkiv f. Kemi etc., utg. af Kgl. Svenska Vetensk. Akad. i Stockholm **3**, Nr. 31 (1910).

einwirken lässt, so liegt die Schwellenkonzentration niedriger, als wenn man die Salzlösung bis zur Ausflockung hinzusetzt.

Die Beobachtung lehrt jedoch, dass, wenn man zur beginnenden Ausflockung mit Salzlösung versetzt, die Koagulation binnen der ersten 10 Minuten ziemlich vollständig stattfindet, obgleich die Sedimentation oft langsam vor sich geht. Bei den Koagulationen wurde stets die Flüssigkeit nach Zusatz des Koagulators 15 Minuten stehen gelassen und dann durch kräftiges Zentrifugieren das Koagulum von der Flüssigkeit abgetrennt. Um nicht durch verschiedenartigen Zusatz[1]) von Koagulator etwaige Verschiedenheiten der Ergebnisse zu bekommen, wurde die Salzlösung stets in kräftigem Strahl in das Sol niedergespritzt und sodann die Flüssigkeit gut durchgemischt.

2. Einfluss der Temperatur. Durch Temperatursteigerung wird ein sich abscheidendes Koagulum wieder gelöst. Dies von Raffo[2]) beobachtete Verhalten wurde später von Svedberg[2]) ausführlicher untersucht. Um mich von diesem Einfluss frei zu machen, wurde die zu koagulierende Flüssigkeit auf eine solche Temperatur gebracht, dass beim Zusatz von Koagulator, wobei die Verdünnungswärme sich geltend gemacht, stets dieselbe Temperatur erhalten wurde. Da die Temperatur des Arbeitszimmers meistens zwischen 17—18° schwankte, wurde die Koagulationstemperatur 17·75° gewählt.

Bei jeder Koagulation wurde die Temperatur gemessen. Die Schwankungen betrugen weniger als $\pm 0{\cdot}10^{\circ}$.

3. Einfluss der Konzentration des Schwefels. Mit wachsender Konzentration der dispersen Phase vermindert sich der Schwellenwert des Koagulators ein wenig. Dieses macht sich jedoch erst bei extrem kleinen $< 1\%$igen oder sehr grossen, z. B. $> 30\%$igen Schwefelkonzentrationen deutlich bemerkbar und kann bei mittlern Konzentrationen vernachlässigt werden. Die Koagulationen wurden im allgemeinen bei einer Schwefelkonzentration zwischen 5—11% vorgenommen.

4. Einfluss von Verunreinigungen. Wenn sich andere Ionen als die des Koagulators in der Lösung vorfinden, werden natürlich die Schwellenwerte ganz verschoben. Ja die Gegenwart gewisser Ionen (z. B. $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$) kann irreversible Dispersitätsverminderungen hervorrufen, wodurch beträchtliche Störungen stattfinden können. Die Schwefelhydrosole sind aber in dieser Hinsicht weit weniger empfindlich als die unten zu besprechenden Silberhydrosole. Es genügt beim Arbeiten meistens die Anwendung guten destillierten Wassers; Jenaer Glasgefässe

[1]) Vgl. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 143 ff. (1903).

[2]) Loc. cit.

sind nicht unbedingt notwendig. Da die Darstellung der Sole ja in sauren Flüssigkeiten stattfindet, pflegen die Sole meistens schwach sauer zu reagieren. Es ist von mir nachgewiesen worden, dass geringe Säuremengen stabilisierend wirken, bzw. die Schwellenkonzentration steigern. Man muss sich deshalb durch wiederholtes Koagulieren von diesen Säuremengen befreien, ehe man zum Fraktionieren übergeht.

Raffo[1]) gibt an, dass die Gegenwart von Säure (H_2SO_4) als Solbildner unbedingt notwendig sei. Ich habe dies nie bestätigt gefunden. Die Säuren stabilisieren zwar, sorgt man aber dafür, dass der Überschuss an Kationen entfernt wird, so sind die von Säure befreiten Sole gut haltbar. Ich habe mehrmals solche, die weder mit Lackmus, noch mit äusserst schwach gerötetem Phenolphtaleïn saure Reaktion zeigten. dargestellt und sie in keiner Weise instabil gefunden[2]).

Als typisches Beispiel wähle ich eine Versuchsserie, deren Ausgangsmaterial teils aus einigen nach Raffo dargestellten Solen, teils aus durch Einleiten von H_2S in SO_2-Wasser bereiteten, ziemlich grobdispersen Solen zusammengesetzt war.

Diese in Fraktionen zu zerlegende Ausgangslösung zeigte im Ultramikroskop eine Menge Teilchen verschiedener Lichtstärke nebst einem ziemlich starken amikroskopischen Lichtkegel. Da die Flüssigkeit etwas sauer reagierte, wurde das ganze Sol mit $NaCl$ vollständig koaguliert, das Koagulum in reinem Wasser gelöst, wieder gefällt usw. Dies Verfahren wurde so lange wiederholt, bis weder die über dem Koagulum stehende Salzlösung, noch das in Wasser wiedergelöste Sol gegen Lackmus saure Reaktion zeigte.

Das letzte Koagulum wurde schliesslich in 500 ccm reinen Wassers gelöst und dann auf das Volumen 875 ccm verdünnt. Die Schwefelkonzentration betrug ungefähr 12 %, so dass die totale Schwefelmenge ca. 100 g ausmachte. Die stark milchig trübe Flüssigkeit wurde nun mit 125 ccm 2-norm. $NaCl$-Lösung versetzt, mit dem Thermometer umgerührt und dann 15 Minuten in Ruhe gelassen. Die Temperatur betrug 17·80°. Dann wurde das Koagulum von der klargelben, überstehenden Lösung durch Zentrigfugieren getrennt, in Wasser gelöst und auf 875 ccm verdünnt. Nachdem sich dieselbe Temperatur wie vorher wieder eingestellt hatte, wurde nochmals mit 125 ccm 2-norm. $NaCl$ versetzt usf.

[1]) Koll. Zeitschr. 9, 59 (1911).

[2]) Ich kann hier auf die Versuche Raffos nicht näher eingehen. Es sei nur erwähnt, dass man durch Dialyse die Kristalloide nicht entfernen kann. Dies muss nach andern Methoden geschehen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

Dieses Verfahren wurde nun so lange wiederholt, bis die über dem Koagulum stehende Flüssigkeit nur Spuren von kolloidem Schwefel enthielt, wozu im allgemeinen fünf Koagulationen genügten. Die beim letzten Auflösen des Koagulums entstandene Flüssigkeit ist nun von den kleinsten, der Fraktion 1 angehörigen Teilchen fast vollständig befreit. Die nicht koagulierten Teilchen wurden dann durch Steigerung der $NaCl$-Konzentration vollständig koaguliert, das Koagulum in Wasser gelöst und diese Lösung dann mit Fraktion 1 oder besser *Fr* (— 0·25) bezeichnet. Dies bedeutet, dass die dieser Fraktion angehörenden Teilchen nicht bei „freier" $NaCl$-Konzentration 0·25-norm. gefällt werden, sondern grössere Konzentrationen erfordern.

Der Begriff „freie" $NaCl$-Konzentration möge zunächst ein wenig näher erörtert werden.

Bei der Koagulation wird von der Gewichtseinheit Koagulum eine Salzmenge gebunden, welche für gleichkörniges Sol als konstant betrachtet werden kann. Diese gebundene Salzmenge beträgt für ein hochdisperses Sol ungefähr 0·07 g $NaCl$ per Gramm Schwefel, nimmt aber bei abnehmendem Dispersitätsgrad ab. Eine der Schwefelkonzentration P proportionale Salzmenge αP muss daher von der totalen Salzmenge des Sols abgezogen werden, um die freie Salzmenge zu erhalten. In Fällen, bei denen die Konzentration der dispersen Phase klein ist, fällt der Wert derselben mit der totalen Salzkonzentration zusammen.

Nachdem, wie eben geschildert, die kleinsten Teilchen als *Fr* (— 0·25), welche ca. 12 g ausmachte, abgesondert waren, wurde die restierende Flüssigkeit mit $NaCl$ versetzt, so dass die freie $NaCl$-Konzentration 0·20-norm. betrug, und wurde in soeben geschilderter Weise behandelt, um die zur Fraktion F (0·25 — 0·20) gehörigen Teilchen fortzuschaffen.

Durch Wiederholen dieses Verfahrens mit verschiedenen Schwellenkonzentrationen wurden folgende sieben Fraktionen erhalten:

Fr (— 0·25), *Fr* (0·25 — 0·20), *Fr* (0·20 — 0·16), *Fr* (0·16 — 0·13),
Fr (0·13 — 0·10), *Fr* (0·10 — 0·07), *Fr* (0·07 —).

Der erste Koagulationswert bedeutet hier, dass bei dieser Salzkonzentration die Teilchen ausgeflockt werden, der zweite, dass bei jener dies nicht der Fall ist.

Mit fortschreitender Abtrennung der Fraktionen vom Ausgangsgemisch wurde die Menge Dispersionsmittel vermindert, so dass die Koagulation bei 5 bis 11 % S ausgeführt wurde.

Nachdem nun die Zerlegung in Fraktionen vorgenommen worden ist, muss man zur Reinigung der Einzelfraktionen schreiten, denn die

Trennung verläuft nie vollständig, und die einzelnen Fraktionen enthalten immer Teilchen der benachbarten. Um die Reinigung z. B. der dritten Fraktion, *Fr* (0·20 — 0·16), zu bewerkstelligen, koaguliert man zuerst bei 0·20-norm. freier $NaCl$-Konzentration und löst das entstehende Koagulum in Wasser, lässt dann die freie $NaCl$-Konzentration den Wert 0·16 erreichen und befreit die Hauptlösung vom Koagulum, steigert dann die Konzentration auf 0·20, löst das Koagulum in Wasser und fährt damit einige Male fort. Es erweist sich dabei leicht, grössere Teilchen von den höchst dispersen Solen zu entfernen. Grössere Schwierigkeit bereitet es, die grob dispersen Sole von Spuren, wahrscheinlich adsorbierter Amikronen, zu befreien; dazu bedarf es wiederholter Koagulationen.

Als Kriterium für die gleichkörnige Beschaffenheit eines Sols kann die Feststellung des exponentialen Verlaufs der Löslichkeitskurve in Salzlösung bei Temperatursteigerung dienen[1]). Dabei muss sich die Untersuchung über das ganze zur vollständigen Auflösung nötige Temperaturgebiet erstrecken. Kleine Mengen verunreinigender Teilchen verschiedener Grösse vermag man dadurch aber nicht zu entdecken.

Bei den Fraktionen mit sichtbaren Ultramikronen kann man die Gegenwart von Amikronen jedoch dadurch konstatieren, dass bei schnellem Zusatz eines Koagulators und augenblickliche Auszählung der Teilchenzahl im Ultramikroskop eine Vermehrung der Teilchenzahl zu beobachten ist. Die Salzkonzentration muss dabei natürlich grösser sein als der Schwellenwert der Amikronen.

Untersuchung der Eigenschaften der Fraktionen.

Durch Analyse der gereinigten Fraktionen wurden die Schwefel- und $NaCl$-Konzentrationen bestimmt, und durch Zusatz von Wasser und kleinen Mengen $NaCl$-Lösungen bekannter Konzentration wurden Lösungen hergestellt, die 1 g Schwefel und 0·085 g $NaCl$ per 100 ccm Sol enthielten.

Die nähere Charakteristik sowohl als auch die ultramikroskopische Untersuchung geht aus folgender Tabelle hervor:

Tabelle 1.
Die Eigenschaften von Schwefelhydrosolen verschiedener Teilchengrösse.

Bezeichnung der Fraktion	Das allgemeine Aussehen in 1 cm dicker Schicht	Ultramikroskopische Charakteristik
Fr (— 0·25)	Auch in konzentrierter Lösung (25 % *S*) hellgelb und durchsichtig, in der Aufsicht schwach trübe; reflektiertes Licht grünlich	1 %iges Sol zeigt einen schwachen amikroskopischen Lichtkegel, welcher bei der Konzentration 0·05 verschwindet. Keine Submikronen.

[1]) Vgl. S. Odén, Koll. Zeitschr. 4, 103 (1911).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Bezeichnung der Fraktion	Das allgemeine Aussehen in 1 cm dicker Schicht	Ultramikroskopische Charakteristik
Fr(0·25 — 0·20)	Konzentrierte Lösungen etwas trüb, 1 %ig, sind sie in der Durchsicht klar, gelb, in der Aufsicht schwach trübe.	1 %iges Sol zeigt einen ziemlich schwachen amikroskopischen Lichtkegel, welcher bei Konzentration 0·02 verschwindet. Keine Submikronen.
Fr(0·20 — 0·16)	1 %ige Lösungen in der Durchsicht fast klar, gelb, in der Aufsicht trübe. Konzentriert (10 %ig) sind sie in der Durchsicht trübe mit rötlicher Färbung.	0·5 %iges Sol zeigt starken amikroskopischen Lichtkegel, welcher bei Konzentration 0·008 verschwindet.
Fr(0·16 — 0·13)	1 %ige Lösungen gelb mit Stich in Rot, schwach trübe. In der Aufsicht milchig trüb. Konzentrierte Lösungen undurchsichtig milchig weiss.	0·5 %iges Sol zeigt starken Lichtkegel von heller, bläulicher Farbe, welcher noch bei Konzentration 0·001 sichtbar ist. Der Lichtkegel besteht aus Teilchen an der Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit. Teilchen auf ungefähr 25 $\mu\mu$ geschätzt (sehr unsicher).
Fr(0·13 — 0·10)	1 %ige Lösungen milchig trüb. Verdünnte (0·3 %) in der Durchsicht rötlichgelb, trübe; in der Aufsicht trübe.	Sichtbare kleine Teilchen von lebhafter Bewegung. Eine Teilchengrössenbestimmung ergab ca. 90 $\mu\mu$ als Teilchendiameter. Keinen amikroskopischen Lichtkegel.
Fr(0·10 — 0·07)	Milchig trüb auch bei 0·2 %. Beim Verdünnen auf 0·05 % rötlichbraune Farbe, schwach durchsichtig. Nur geringe Tendenz zur Sedimentation bemerkbar.	Sichtbare Teilchen. Keinen amikroskopischen Lichtkegel. Teilchendurchmesser ca. 140 $\mu\mu$.
Fr(0·07 —)	Noch bei Konzentration 0·02 % milchig trüb. Keine ausgesprochene Farbe beim Verdünnen. Die Teilchen sedimentieren nach einigen Tagen.	Grosse Teilchen von weniger lebhaften Bewegungen. Teilchendurchmesser ca. 210 $\mu\mu$.

Bemerkungen zur Tabelle.

Die Farben wurden in direktem Tageslicht beobachtet. Die ultramikroskopische Untersuchung wurde im Spaltultramikroskop ausgeführt. Als Beleuchtung diente Bogenlicht, als Okular Huygens Nr. 4, als Objektiv Zeiss D* (Wasserimmersion). Die Tiefe des Lichtkegels war 2 μ. Die Teilchengrössenbestimmungen wurden nach der gewöhnlichen Zsigmondy-Siedentopfschen Methode ausgeführt. Das spezifische Gewicht des Schwefels wurde gleich 2 gesetzt und die Teilchen sphärisch gedacht. Für die Fraktion (0·16 — 0·13) konnte wegen der Kleinheit der Partikeln keine Bestimmung gemacht werden, und der Wert ist nur annähernd geschätzt.

Aus der ungenügenden Befreiung der Sole von Amikronen sind die früher [Kolloid-Zeitschr. **8**, 191 (1911)] von mir gefundenen allzu hohen Werte zu erklären.

Stabilitätsverhältnisse der Fraktionen.

Ohne Zusatz von Koagulatoren sind die Fraktionen sehr gut haltbar und scheinen ihren Dispersitätsgrad nicht merkbar zu verändern.

Aus den Beobachtungen obiger Tabelle geht die verminderte Teilchengrösse der Fraktionen bei den grössern Schwellenwerten deutlich hervor. Es wurden auch einige Versuche ausgeführt, um die Einwirkung verschiedener Koagulatoren auf die Fraktionen direkt zu untersuchen.

Als Ausgangsmaterial dienten die gereinigten Fraktionen, welche in der Konzentration von 1 g Schwefel 0·085 g $NaCl$ per 100 ccm Sol verwendet wurden. Die freie Salzkonzentration beträgt bei Fr (— 0·25) ca. $\frac{0{\cdot}015\text{ g}}{100\text{ ccm Sol}}$ und somit nur ca. 0·0025-norm., bei den grobdispersen ein wenig mehr. Zu 5 ccm dieser Sole wurden nun im Probiergläschen 4 ccm Wasser gesetzt, und unter Umschütteln Kristalloidlösungen bekannter Konzentration bis zur beginnenden Ausflockung hineingetropft. Die Konzentration der Kristalloidlösung wurde so gewählt, dass die hierzu erforderliche Menge zwischen 1 und 2 ccm betrug. Aus der zugesetzten Kristalloidmenge und dem totalen Volumen der Flüssigkeit konnte somit die Schwellenkonzentration bestimmt werden. Derartige Bestimmungen sind ja nur annähernd, denn die beginnende Ausflockung lässt sich nicht scharf bestimmen. Die in folgender Tabelle angeführten Zahlen besitzen jedoch relative Bedeutung.

Tabelle 2.

Einwirkung der Koagulatoren auf Schwefelhydrosole verschiedenen Dispersitätsgrads.

Fraktion	(— 0·25)	(0·25 — 0·20)	(0·20 — 0·16)	(0·16 — 0·13)	(0·13 — 0·10)	(0·10 — 0·07)	(0·07 —)
Teilchendiameter in $\mu\mu$	—	—	—	(ca. 25)	ca. 90	ca. 140	ca. 210
Schwellenwert für HCl[1]	4·80	3·75	3·40	1·85	1·00	0·65	0·50
„ „ NH_4NO_3	1·02	0·75	0·67	0·46	0·32	0·25	—
„ „ $NaCl$	0·30	0·24	0·20	0·15	0·11	0·09	0·07
„ „ KCl	0·034	0·029	0·026	0·025	(0·020)	(0·020)	—
„ „ $Ba(NO_3)_2$	0·0017	0·0014	0·0012	0·0012	(0·0010)	(0·0010)	—

Bemerkungen zur Tabelle.

Die Schwellenwerte sind in Molen per Liter angegeben. Die Schwefelkonzentration beträgt bei Ausflockung ca. $^1/_2\,^0/_0$. Die in Klammern gesetzten Werte sind der Schwierigkeit wegen, die Koagulation zu beobachten, sehr unsicher.

[1]) HCl wirkt in kleinen Konzentrationen zuerst stabilisierend, um bei grössern Koagulation hervorzurufen.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass bei grösserer Koagulierfähigkeit des Koagulators die verschiedene Empfindlichkeit der Fraktionen weniger scharf hervortritt. Freundlich[1]) hat gefunden, dass nicht nur die Endkonzentration, sondern auch die Stärke der zugesetzten Lösung von Bedeutung ist. Dies wurde auch bei den intensiveren Koagulatoren HCl, $BaCl_2$ beobachtet. Es treten hier jedoch irreversible nebst reversiblen Zustandsänderungen auf, welche die Ergebnisse viel komplizierter gestalten. Die nähern Untersuchungen hierüber liegen ausser dem Rahmen dieser Mitteilung.

Fraktionierte Koagulation von Silberhydrosolen.

Koagulator: $(NH_4)NO_3$.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Silberhydrosol wurde nach der von Carey Lea[2]) entdeckten Methode durch Reduktion von Silbernitrat durch Ferrosulfat bei Gegenwart von Natriumcitrat dargestellt. Es ist mir gelungen, das so erhaltene kaffeebraune Hydrosol durch fraktionierte Koagulation in eine Reihe von Fraktionen zu zerlegen, deren Farbe sich mit abnehmendem Dispersitätsgrad von Gelb über Rot und Lila nach Graugrün erstreckt.

Die Silberhydrosole bieten in mancher Hinsicht Verschiedenheiten gegenüber den Schwefelhydrosolen dar. Die Teilchen der letztern behalten eine längere Zeit ihre Grösse, und von selbst eintretende Dispersitätsverminderungen finden nicht statt, oder auch sie verlaufen sehr langsam. Die Hydrosole des Silbers dagegen vermindern stets ihren Dispersitätsgrad schnell, so dass die erhaltenen Fraktionen nicht stabil, sondern nach einigen Tagen verändert sind; die Farben verschieben sich nach Grün, amikroskopische Sole lassen Submikronen erscheinen usw.

In diesem Zusammenhang mag darauf hingewiesen werden, dass H. W. Woudstra[3]) gefunden hatte, dass Silberhydrosole mit der Zeit gegen Koagulatoren mehr und mehr empfindlich werden. Er hebt auch hervor, dass die Ursache hierzu in der Annäherung an den freiwilligen Koagulationspunkt zu suchen ist. Ultramikroskopische oder auf andere Methoden gegründete Feststellungen der Dispersitätsverminderungen wurden jedoch nicht ausgeführt.

Die Silberhydrosole lassen sich nur mit grösster Vorsicht reversibel

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129 (1903).

[2]) Amer. Journ. of Science [3] **37**, 476—491 (1889) und folgende Abhandlungen, gesammelt in Carey Lea-Lüppo-Cramer: Kolloides Silber und die Photohaloide. Dresden 1908.

[3]) Dissertation Leiden 1905; Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 607—632 (1905).

koagulieren. Am meisten hierfür geeignete Salze scheinen Ammoniumnitrat und -citrat zu sein. Das erstere wurde stets verwendet. Man muss sich bei totalen Koagulationen immer hüten, grössere Überschüsse an Koagulator zu verwenden, da die Koagulation dann irreversibel verläuft. In dieser Hinsicht scheinen eigentümlicherweise die gröbsten graugrünen Fraktionen weniger empfindlich zu sein als die höchst dispersen gelben. Die erstern scheinen den allmählich eintretenden Dispersitätsverminderungen auch weniger zu unterliegen.

Die Silberhydrosole sind auch, besonders wenn sie gereinigt sind, gegen Einflüsse verschiedener Art sehr empfindlich. So erleiden sie durch Stehenlassen in gewöhnlichen Glasgefässen irreversible Veränderungen und werden undurchsichtig, schmutziggrau. Man muss daher stets gereinigte Jenaer Glasgefässe verwenden. Gegen Spuren von Cl-Ionen sind die Sole besonders empfindlich; wenn die Glasgefässe in gewöhnlichem, schwach chlorhaltigem Wasserleitungswasser ausgespült waren, und die nachherige Reinigung mit destilliertem Wasser vernachlässigt wurde, wurden die Sole zerstört[1]).

Gegen Temperaturschwankungen sind die Schwellenkonzentrationen dagegen weniger empfindlich; die Temperatur betrug $17{\cdot}5^0 \pm 0{\cdot}5$.

Trotz Vorsichtsmassregeln geschah es oft, besonders bei totalen Koagulationen, dass durch irreversible Veränderungen die Sole verdorben wurden, und es erwies sich als schwierig, die bei Schwefel durchgeführten Reinigungen in bezug auf die Gleichkörnigkeit durchzuführen.

Nach den Vorschriften Pranges[2]) wurden folgende drei Lösungen bereitet:

12·5 g $AgNO_3$ in 125 ccm Wasser gelöst;
37·5 g $FeSO_4$ in 125 ccm Wasser gelöst;
70 g Natriumcitrat in 175 ccm Wasser gelöst.

Die Natriumcitratlösung wurde der Ferrosulfatlösung zugesetzt und dann dieses Gemisch unter Rühren schnell in die Silbernitratlösung gegossen.

Der sich ausscheidende schwarzbraune Niederschlag von kolloidem Silber wurde durch Zentrifugieren schnell von der Lösung getrennt. Die überstehende, grüngelbe Flüssigkeit scheint von frühern Forschern nicht näher untersucht worden zu sein. Ausser den Eisensalzen und

[1]) Dies wurde schon von Carey Lea beobachtet [Amer. Journ. of Science [3] 37, 476—491 (1889). Vgl. Carey Lea-Lüppo-Cramer, loc. cit. S. 81.

[2]) Recueil de Trav. chim. Bay.-Pas. 9, 125 (1890).

Natriumcitrat enthält sie beträchtliche Mengen Silber, welches beim Erwärmen mit konzentrierter HNO_3 und Zusatz von Chloriden sich als eine starke Chlorsilberfällung kundgibt. Wahrscheinlich verursacht die Gegenwart von Citrationen, dass die hochdispersen Silberteilchen sich nicht durch die Kationen koagulieren lassen[1]. Auch durch Zusatz von konzentriertem Ammoniumsulfat gelingt es nicht, dieselben zu koagulieren. $Zn(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ lassen ein Koagulum ausfallen, welches jedoch fast irreversibel ist, denn es löst sich nur schwer und mit braungrüner Farbe auf.

Bei der Koagulation mit $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen bemerkt man einen deutlichen Farbenübergang ins Orange → Rot → Braun → Olivgrün, mit $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen dagegen direkt eine olivgrüne Farbe. Schichtet man jedoch über eine $AlNO_3$-Lösung eine verdünnte Lösung des Sols und lässt die $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen hineindiffundieren, so bemerkt man in der Grenzschicht anfänglich eine purpurne Trübung. Die Cl'-Ionen verursachen einen Farbenumschlag in Grün, welcher, wenn Sol und Koagulator verdünnt sind, einen hellen grasgrünen Farbenton besitzt.

Dass das Silber sich in sehr disperser Form in der Flüssigkeit befindet, geht aus der ultramikroskopischen Beobachtung hervor. Die Flüssigkeit zeigt nur sehr schwachen Lichtkegel, durch Zusatz von Koagulatoren wird dieser Lichtkegel heller, bläulich, um bei starkem Zusatz zahlreiche Submikronen erscheinen zu lassen.

Ich gehe jetzt zu den Untersuchungen über das Koagulum über.

Wie frühere Autoren gefunden haben, entsteht beim Behandeln mit reinem Wasser eine dunkle, wie Brom aussehende Flüssigkeit, die in verdünntem Zustand kaffeebraun ist.

Diese Flüssigkeit wurde nun der fraktionierten Koagulation mit NH_4NO_3 unterworfen, und in folgende fünf Fraktionen zerlegt:

Fr (— 0·25), *Fr* (0·25 — 0·15), *Fr* (0·15 — 0·11), *Fr* (0·11 — 0·08). *Fr* (0·08 —).

Hier wurde im allgemeinen mit einer Silberkonzentration von 5—8 % gearbeitet.

Die Bezeichnungen sind denen bei den Schwefelhydrosolen analog und die Arbeitsmethode ist im Prinzip dieselbe. Sowohl die oben erwähnten Schwierigkeiten als auch die ständigen Dispersitätsverminderungen machten es jedoch notwendig, die wiederholte Koagulation bei jedem Schwellenwert zu inhibieren.

[1]) Vgl. O. Gengou, Arch. intern. de physiologie 1908; ref. in Koll. Zeitschr. **9**, 88 (1911).

Über das Bindungsvermögen des Koagulums durch den Koagulator wurden keine Versuche angestellt, und die Schwellenzahlen in obigen Bezeichnungen beziehen sich auf:

$$\frac{\text{zugesetzte Menge Koagulator im Mol}}{\text{Volumen des Sols im Liter}}.$$

Die Sole enthalten geringe Mengen Eisen und Natriumcitrat. Spezielle Reinigungen wurden im allgemeinen nicht vorgenommen. Es wurde jedoch eine orangegelbe Fraktion durch wiederholtes Fraktionieren so weit von Eisen befreit, dass sie beim Überführen in Eisenrhodanid nur eine schwache Rosafärbung ergab, und an dem so gereinigten Sol festgestellt, dass die Farbe nicht vom Eisengehalt herrührte. Inwieweit die Citrationen für die Reversibilität des Koagulationsvorgangs notwendig sind, wurde nicht näher untersucht[1]).

Die Eigenschaften der Fraktionen.

Nach Beendigung der Koagulation wurden 0·1 %ige Lösungen dargestellt und einer näheren Untersuchung unterworfen.

Wie erwähnt, vermindert sich stets die mittlere Teilchengrösse, indem einzelne grössere Teilchen nach einiger Zeit erscheinen. Man kann sich von diesen Teilchen befreien, wenn man vorsichtig den ihnen entsprechenden Schwellenwert entstehen lässt und das meistens sehr kleine Koagulum absondert.

Ultramikroskopische Untersuchungen der Silberhydrosole liegen von R. Zsigmondy[2]), J. Reissig[3]) und H. Siedentopf[4]) vor. Die genannten Autoren haben immer Submikronen beobachtet, welche oft bunt (rot, grün, blau, violett) gefärbt waren. Nur aus Amikronen bestehende Lösungen scheinen bis jetzt nicht beschrieben worden zu sein.

In folgender Tabelle sind die bei den fünf Fraktionen gemachten Beobachtungen zusammengestellt.

Die Farbenvariationen stimmen mit den von Wo. Ostwald in seiner Monographie: „Über Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen"[5]) zusammengestellten Beobachtungen verschiedener Forscher überein und verschieben sich mit abnehmender Dispersität von Gelb nach Grüngrau, eine nach Wo. Ostwald allgemeine Eigenschaft disperser Systeme.

[1]) Vgl. O. Gengou, loc. cit.
[2]) Zur Erkenntnis der Kolloide, 147, 148 (Jena 1905).
[3]) Dissertation Erlangen 1908. Ann. d. Phys. [4] **27**, 186—212 (1908).
[4]) Verh. d. d. physik. Ges. **12**, 43ff. (1910).
[5]) Koll. Beihefte **2**, 409—486 (1911).

Herr Pr.-Doz. Dr. The Svedberg liess mich freundlichst die Farben meiner Fraktionen mit den von Lüppo-Cramer[1]) durch Reduktion von Silbernitrat in Gelatine durch Hydrochinon bei Gegenwart variierender Keimmengen dargestellten Serie von kolloiden Silberpräparaten vergleichen. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen meiner Serie und der von Lüppo-Cramer; nur ist es mir nicht gelungen, die blauen Hydrosole Lüppo-Cramers zu erhalten. Mit Recht hebt Lüppo-Cramer hervor, dass bei grössern Keimmengen sich grössere Teilchen bilden müssen[2]). Eine ultramikroskopische Feststellung wurde von ihm nicht ausgeführt.

Tabelle 3.

Die Eigenschaften von Silberhydrosolen verschiedener Teilchengrösse.

Bezeichnung der Fraktion	Das allgemeine Aussehen in 1 cm dicker Schicht	Ultramikroskopische Charakteristik
I *Fr* (—0·25)	0·2 %ige Lösungen tief braungelb. Völlig klar in der Durchsicht In der Aufsicht schwarz. Bei 0·01 % hellgelb und in Durch- und Aufsicht völlig klar.	0·1 %ige Lösungen mit sehr schwachem Lichtkegel von bläulicher Farbe. Koagulatoren machen die Lichtkegel stärker und lassen dann Submikronen von bläulicher Farbe erscheinen.
II *Fr* (0·25—0·15)	0·05 %ige Lösungen dunkelrot 0·01 „ „ scharlach bis orange. Konzentrierte Lösungen in der Aufsicht schwarz. Verdünnte keine Trübung.	0·1 %ige Lösungen mit starkem Lichtkegel, welcher infolge Absorption rötlich erscheint. Beim Verdünnen wird der Lichtkegel gelblich. Koagulatoren wirken wie bei *Fr* (—0·25).
III *Fr* (0·15—0·11)	0·05 %ige Lösungen tief purpur 0·01 „ „ starke Purpurfarbe 0·002 „ „ blassrosa. Konzentrierte Lösungen in der Aufsicht schwarz Verdünnte etwas trüb.	0·02 %, deutlicher und starker Lichtkegel, dessen einzelne Teilchen an der Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit liegen. Die Teilchen von gelber Farbe.
IV *Fr* (0·11—0·08)	0·01 %ige Lösungen undurchsichtig 0·002 „ „ rot bis braunlila. Lösungen in der Durchsicht klar, in der Aufsicht trüb.	Sichtbare gelbweisse Teilchen von lebhafter Bewegung. Teilchendurchmesser ca. 40 $\mu\mu$.
V *Fr* (0·08—)	0·002 %ige Lösungen graugrün, beim Verdünnen mehr blaulila. Konzentrierte Lösungen schwarz, verdünnte sowohl in Durchsicht als in der Aufsicht trüb.	Die Teilchen erscheinen grösser als bei *Fr* IV, schwach rötlich. Teilchendurchmesser ca. 75 $\mu\mu$.

[1]) Koll. Zeitschr. **7,** 99—103 (1910); Gedenkboek van Bemmelen (Helder 1910), S. 143—146.

[2]) Vgl. The Svedberg, Koll. Zeitschr. **6,** 238—240 (1910).

Anmerkungen zur Tabelle.

Die Farben wurden im direkten Tageslicht beobachtet. Die ultramikroskopische Untersuchung wurde im Spaltultramikroskop ausgeführt unter Verhältnissen, die unter Tabelle 1 näher mitgeteilt sind. Das spezifische Gewicht des Silbers wurde gleich 10·47 gesetzt und die Teilchen auch hier als Sphären betrachtet. Zu bemerken ist, dass man die Sole nicht längere Zeit als zur Observation nötig ist in der Küvette stehen lässt, da durch das gewöhnliche Glas (Kittung usw.) leicht Dispersitätsveränderungen eintreten.

Durch Zusammenschlagen der Fraktionen entsteht eine Flüssigkeit, welche beim Verdünnen die kaffeebraune Farbe des Ausgangsmaterials zeigt.

Die verschiedenen Lichtabsorptionskurven der Fraktionen wurde auch (von Herrn Magister phil. N. Pihlblad[1]) gemessen, worüber er bereits berichtet hat. Die von Svedberg[2]) für viele kolloide Lösungen gefundene Verschiebung des Absorptionsmaximums mit steigender Teilchengrösse nach den grössern Wellenlängen hat sich auch hier bewährt.

Einige Bemerkungen zur Polychromie der Silbersole.

Wie erwähnt, haben frühere Autoren, R. Zsigmondy, H. Siedentopf, J. Reissig[3]), im Ultramikroskop stark gefärbte Teilchen beobachtet. Einige von mir gemachte Beobachtungen über die Polychromie mögen hier erwähnt werden. Bei frisch dargestellten und gereinigten Solen habe ich keine gefärbten Teilchen sehen können. Zwar ist das von den kleinsten Teilchen ausgesandte Licht bläulich, um bei grössern Teilchen eine mehr gelbe oder rötlichgelbe Nuance anzunehmen; ausgeprägte Farben treten jedoch nicht auf. Lässt man aber diese in der Aufsicht fast schwarzen Sole in Bechern aus schlechtem Glas stehen, oder werden sie mit kleinen Mengen chlorhaltigen Wasserleitungswassers versetzt, so verändern sie sich und werden in der Aufsicht grau, während die Farbe in der Durchsicht ein wenig mehr schmutzig aussieht. Betrachtet man diese Sole im Ultramikroskop, so kommt das von Zsigmondy[4]) beschriebene farbenprächtige Bild mit blauen, roten und grünen Teilchen zum Vorschein. Man kann diese polychromen, grauen Hydrosole auch dadurch bekommen, dass man sie mit kleinen Mengen verdünnten Bromwassers versetzt; grössere Mengen führen die Sole in die sogenannten Photohaloide über.

Die Versuche, diese Sole reversibel zu koagulieren, um die verschiedenfarbigen Teilchen in Fraktionen von nur einer Farbe zu iso-

[1]) Koll. Zeitschr. 9, 156—158 (1911), daselbst wurde auch ein Auszug obiger Tabelle publiziert.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 513—536 (1910).

[3]) Vgl. S. 698, Anm. 2, 3, 4.

[4]) Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905), S. 147, 148.

lieren, sind ohne Erfolg geblieben, da die Koagulation grösstenteils irreversibel verläuft.

Bedenkt man, dass das von Siedentopf beobachtete Sol durch Lichtreduktion von *AgBr* entstanden war, und dass Zsigmondy und Reissig ihre Sole nicht selbst dargestellt hatten, diese also wahrscheinlich längere Zeit aufbewahrt gewesen waren, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass die Polychromie durch chemische Oberflächenveränderungen an den Teilchen hervorgebracht ist. Besonders die Beobachtung Siedentopfs, nach der, wenn man die im Kardioidultramikroskop vorgenommene Bestrahlung nach Ausscheidung der polychromen Teilchen weiter fortsetzt, Ausbleichung eintritt, und die Polychromie verschwindet, verdient Beachtung. Es scheint mir wahrscheinlicher, dass bei fortgesetzter Belichtung die Reduktion bis zum Silber fortschreitet, und nicht, wie Siedentopf annimmt, die gelben Teilchen durch Oxydation entstanden sind[1]), speziell wenn man die grosse Löslichkeit des Silberoxyds [bis $2 \cdot 16 . 10^{-4}$ normal bei 25°][2]) bedenkt, infolge deren ein Oxydteilchen nur vorübergehende Existenz besitzt und sich im Dispersionsmittel auflöst.

In welchem Grade die kristallinische oder andere Gestalt der Teilchen zur Polychromie beitragen können, lässt sich zurzeit nicht sagen[3]).

Die Trockenfarben der Fraktionen.

An diesen Betrachtungen mögen sich einige Ergebnisse über die Farben beim Eintrocknen der Sole anschliessen.

Von F. Kirchner und R. Zsigmondy[4]) ist beobachtet worden, dass gelatinehaltige rote Silbersole beim Eintrocknen blaue Farbe annehmen. Dasselbe wurde auch an den hier dargestellten gelatinefreien Solen wahrgenommen.

Lässt man einige Tropfen der Fraktionen auf gereinigten Glasplatten sich ausbreiten, so verdunstet das Wasser allmählich, und es bilden sich Silberspiegel, bei den grössten Fraktionen in der Aufsicht von schwach gelber Nuance.

---

[1]) Es ist Herrn cand. phil. H. Nordensson gelungen, durch Bestrahlung von Silberhydroxydlösungen Silbersole darzustellen. (Privatmitteilung an den Verfasser.)

[2]) Noyes und Kohr, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 336 (1903).

[3]) Vgl. The Svedberg, Koll. Zeitschr. **9**, 49—53 (1911); zu beachten verdient jedoch, dass man alle möglichen Farbenübergänge (vgl. Zsigmondy, loc. cit.) zwischen den polychromen Teilchen beobachten kann, was sich möglicherweise durch verschieden grosse Haloidschicht (falls Bromzusatz) erklären lässt.

[4]) Ann. d. Phys. [4] **15**, 573 (1904).

Betrachtet man diese Platten in der Durchsicht, so treten Farben hervor, die mit denen der wässerigen Sole nicht übereinstimmen, bzw. sich nicht aus dem kaffeebraunen Ausgangssol herstellen lassen.

So erscheint:

die Fraktion (— 0·25) rosenrot,
„ „ (0·25 — 0·15) himmelblau,
„ „ (0·15 — 0·11) tief dunkelblau,
„ „ (0·11 — 0·08) unbestimmte schwarze Farbe.

Die Farbe der Fraktion (0·25 — 0·15) stimmt mit der blauen Gelatineprobe in Lüppo-Cramers oben erwähnter Serie überein. Trotz zahlreicher Versuche ist es mir nicht gelungen, in Lösung Fraktionen zu isolieren, welche mit den in Trockenpräparaten auftretenden Farben übereinstimmen. Die Farben der Sole und die der Trockenpräparate stellen zwei Farbenserien dar, welche in keinem Falle übereinstimmen. Feuchtet man sofort nach dem Eintrocknen die Platten mit Wasser an, so treten die Farben der Sole wieder auf. Nach längerem Stehen zeigen sich die Durchsichtsfarben der trocknen Platten mehr und mehr schmutzig und gehen schliesslich in unbestimmtes Grau über. Durch Anfeuchten lassen sich aus diesen alten Platten die Sole nicht wieder herstellen, die Zustandsänderungen sind irreversibel geworden.

Mit den Fraktionen ausgeführte Koagulationsversuche.

Die Fraktionen wurden nun mit möglichst geringer Ammoniumnitratmenge koaguliert, das Koagulum durch langwieriges Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt und in Wasser gelöst. Es wurden dann Lösungen bereitet, die auf das Liter 0·1 g *Ag* enthielten. Mit diesen Solen wurden dann Koagulationsversuche ausgeführt. Es erwies sich hierbei schwer, für die Fraktionen vergleichbare Werte der Schwellenkonzentrationen zu bekommen. Am deutlichsten tritt die verschiedene Stabilität hervor, wenn man den Fraktionen die gleiche Kristalloidmenge beigebracht hat und den zeitlichen Verlauf der Koagulation beobachtet.

Eine solche Versuchsreihe ist in Tabelle 4 wiedergegeben, wobei die $Al(NO_3)_3$-Konzentration 0·000025-norm. betrug.

Wenn man den Koagulator schnell bis zur Ausflockung zutröpfelt, so entsteht eine Schwierigkeit dadurch, dass schon vor der Ausflockung Veränderungen in der Farbe eintreten, die für verschiedene Fraktionen nicht völlig gleich verlaufen. Meistens verschiebt sich die Farbe bis zu schmutzig Graugrün. Diese graugrüne Farbe ist jedoch für die verschiedenen Fraktionen von verschiedener Nuance, und es ist schwer, einen gemeinsamen Endzustand festzustellen. Bei den in folgender Tabelle

Tabelle 4.

Zeitliche Beobachtungen über die Koagulation von *Ag*-Hydrosolen verschiedener Teilchengrösse.

Der Dispersitätsgrad nimmt von 1—V ab. Es wurde 2 ccm *Ag*-Sol von 0·1 g Gehalt per Liter mit 7 ccm H_2O versetzt und dann vom Koagulator $Al(NO_3)_3$ 0·6 ccm einer 0·0004-norm. Lösung zugegeben.

Fraktion	Sofort beobachtet	Nach 10 Minuten	Nach 1 Stunde
I	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung
II	keine Veränderung	dunklere Farbe	zarte Trübung
III	keine Veränderung	deutliche Trübung	deutliche Ausflockung
V	schwache Trübung	starke Trübung	deutliches Koagulum

mitgeteilten Versuchen ist das Auftreten von Koagulationsflocken als Kriterium der Koagulation benutzt und von den Farbenänderungen ganz abgesehen worden. Die erhaltenen Zahlen sind daher beträchtlich höher als die von Woudstra[1]) gefundenen, wo als Koagulationskriterium die Änderung der Farbe benutzt wurde.

Tabelle 5.

Koagulationskonzentrationen einiger Salze bei *Ag*-Hydrosolen verschiedener Teilchengrösse.

Der Dispersitätsgrad nimmt von Fraktion I—V ab. Es wurde zu 10 ccm *Ag*-Hydrosol (von 0·1 g Gehalt per Liter) unter Schütteln von der Salzlösung zur Ausflockung zugetröpfelt. Die Konzentration der Salzlösung war so gewählt, dass hierzu 1—2 ccm nötig waren. Die Schwellenwerte sind in Mol per Liter angegeben.

Fraktion	I	II	III	IV	V
Schwellenwert für NH_4NO_3	0·30	0·20	0·14	0·10	0·06
„ „ $Ba(NO_3)_2$	0·0020	0·0013	0·0010	0·009	0·008
„ „ $Al(NO_3)_3$	0·00006	0·00004	0·00004	0·00003	0·00003
„ „ $NaCl$			0·0005 bis 0·0003		

Wie beim Schwefel gefunden wurde, zeigt sich die Verschiedenheit in der Stabilität weniger ausgesprochen bei der Anwendung von starken Koagulatoren als bei der von schwachen.

Besonders für $NaCl$, welches irreversibel koaguliert, ist es schwierig, einige Verschiedenheiten festzustellen.

Die $NaCl$-Koagulation weist auch die Eigentümlichkeit auf, dass die Farbe ohne Zwischenfarben in Grün umschlägt. Diese grüne Farbe ist für Sole verschiedener Dispersität eine verschiedene; bei den höchst dispersen ist sie meist lebhaft klargrün (grasgrün), um bei den gröbsten schmutzig olivgrün zu werden. Nur bei weiterer Steigerung der $NaCl$-Konzentration flocken die Sole, wie schon von A. Lottermoser und E. v. Meyer[2]) beobachtet worden ist, heraus.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 619 (1908).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **56**, 241—247 (1897); [2] **57**, 540—543 (1898).

Irreversible Koagulationsversuche mit Solen verschiedener Teilchengrösse.

Im vorstehenden wurden einige neue Verwendungen der fraktionierten Koagulation auf reversible disperse Systeme besprochen. An den dadurch dargestellten Fraktionen, von denen jede einem gewissen Dispersitätsgrad entspricht, wurden Koagulationsversuche ausgeführt. Es zeigte sich, dass, wenn man die Konzentration der dispersen Phase in $\frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}$ rechnet und die Sole von gleicher Konzentration vergleicht, die höchst dispersen grössere Schwellenkonzentration brauchen als die weniger dispersen. Will man Sole von gleicher Teilchenzahl pro Volumen vergleichen, so ist für die erstern die höchste, für die letztern die geringste, bzw. gar keine Verdünnung erforderlich. Da ganz allgemein mit steigender Verdünnung der dispersen Phase die Schwellenkonzentrationen wachsen, so sieht man, dass, wenn die Konzentration der dispersen Phase in $\frac{\text{Zahl der Teilchen}}{\text{Volumen}}$ berechnet wird, man noch grössere Verschiedenheiten bei den Schwellenwerten bei verschiedenen dispersen Solen bekommt.

Gleichzeitig wurde auch gefunden, dass, wenn die Intensität des Koagulators gross ist und wir irreversible Zustandsänderungen vermuten oder konstatieren können, die ausgesprochenen Verschiedenheiten der Schwellenwerte weniger scharf hervortreten.

Es scheint daher von grossem Interesse, die Stabilitätsverhältnisse einiger typisch irreversiblen Sole in dieser Hinsicht näher zu untersuchen.

Wie vermutet, treten die verschiedenen Schwellenkonzentrationen bei den verschiedenen Teilchengrössen weniger scharf hervor und lassen sich schwer zahlenmässig bestimmen. Es scheint mir daher überflüssig, die ausführlichere Beschreibung der Einzelheiten in den Darstellungsmethoden und Versuchsergebnissen der Sole wiederzugeben. Es wurden stets Methoden zur Erzielung der verschiedenen Dispersitätsgrade verwendet, die als Schlussresultate Sole mit gleichen Mengen von Fremdstoffen ergaben.

Goldhydrosole. Ein Reaktionsgemisch aus $HAuCl_4 + K_2CO_3$ wurde in fünf Portionen geteilt, diese mit verschiedenen Mengen eines nach Zsigmondys Phosphormethode dargestellten Keimhydrosols versetzt und unmittelbar mit einigen Tropfen H_2O_2 reduziert[1]. Nach vollendeter Reduktion wurden solche Mengen der Keimlösung zugesetzt, dass der totale Zusatz der Keimlösung in allen fünf Lösungen derselbe war.

[1] Vgl. The Svedberg und K. Inouye, Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 150 ff. (1911).

Das erste mit grösster Keimmenge dargestellte Hydrosol enthielt nur Amikronen, das fünfte ohne Keime dargestellte war blau und enthielt grosse Submikronen.

Bei den mit KCl ausgeführten Koagulationsversuchen tritt die vorher bei den Silbersolen erwähnte Schwierigkeit zutage, dass man als Kriterium für die Koagulation der verschiedenen Sole keinen gemeinsamen Endzustand bestimmen kann. Kleine Salzmengen rufen bei den höchst dispersen Veränderungen hervor, die sich als Dispersitätsverminderungen kennzeichnen, ohne dass Koagulation eintritt.

So viel lässt sich jedoch deutlich sagen, dass eine Salzkonzentration, 0·020-norm. KCl, welche Sol V nach 10 Minuten völlig ausgeflockt, noch nach mehreren Tagen Sol I (Amikronen) kaum beeinflusst hatte.

Die zwischen diesen Dispersitätswerten liegenden Sole koagulierten bei 0·020—0·025-norm. KCl, ohne dass sich Verschiedenheiten nachweisen liessen. Für Sol I liegt der Schwellenwert zwischen 0·024—0·028.

Bei diesen Solen zeigt es sich somit, dass auch bei gleicher Menge der dispersen Phase pro Volumeinheit die höchst dispersen Sole eine deutliche, aber verhältnismässig weniger ausgesprochen grössere Stabilität besitzen als die weniger dispersen.

Einige ultramikroskopische Untersuchungen von Goldhydrosolkoagulationen durch Elektrolyte, die von G. Wiegner[1]) ausgeführt sind, scheinen dies auch zu bestätigen.

Die von ihm untersuchten Sole waren nach Zsigmondys Formaldehydmethode[2]) dargestellt und enthielten sowohl Submikronen als auch Amikronen. Ohne Elektrolytzusatz enthielt das Sol pro 10^{-10} ccm 2·48 + 0·16 Teilchen. Dann wurde in wachsender Menge Schwefelsäure zugesetzt, bei 0·001-norm. H_2SO_4 war die Teilchenzahl auf 2·24 ± 0·11 gesunken und bei 0·0022-norm. auf 2·01 ± 0·14. Dies scheint mir die Koagulation der grössern Teilchen zu bedeuten. Es zeigte sich, dass sich fortwährend Amikronen im Sehfeld befanden. Bei 0·005-norm. hatte sich die Teilchenzahl auf 2·64 ± 0·07 vermehrt, und die Amikronen waren verschwunden, bei weiterm Zusatz vermindert sich stets die Teilchenzahl, was man auf die jetzt eintretende Koagulation der kleinern Teilchen zurückführen kann. In einer zweiten gleichfalls mit H_2SO_4, aber mit anderm Ausgangsmaterial ausgeführten Versuchsserie tritt ebenfalls zuerst eine Verminderung und sodann eine Vermehrung der Teilchenzahl auf, die entsprechenden Konzentrationen liegen hier einander näher.

[1]) Koll. Zeitschr. **8**, 231 (1911).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 546 (1898); Lieb. Ann. **301**, 29—54 (1898).

Interessant ist es auch, dass beim Verwenden des viel intensiver wirkenden Koagulators $BaCl_2$ das erste Minimum nicht beobachtet worden zu sein scheint, es tritt sofort Vermehrung der Teilchenzahl ein und sodann stetige Verminderung. Dies steht gut im Einklang mit meinen oben erwähnten Beobachtungen, dass sich die verschiedene Empfindlichkeit der kleinen und grossen Teilchen bei starken Koagulatoren weniger bemerkbar macht.

Sb_2S_3-**Hydrosole.** Es wurden nach der von W. Biltz[1]) gefundenen Methode Sb_2S_3-Hydrosole von verschiedener Teilchengrösse dargestellt. Eine als Ausgangsmaterial dienende Kaliumantimonyltartratlösung vom Gehalt 25 g pro Liter wurde in fünf gleiche Portionen geteilt; V wurde unverdünnt mit H_2S bis zur Sättigung behandelt, I wurde zuerst auf das 20fache verdünnt, II—IV auf zwischenliegende Konzentrationen.

Nach beendigter Einleitung von H_2S wurde zwecks Entfernung des Schwefelwasserstoffs Luft durch die Lösungen gesaugt und durch Wasserzusatz die fünf Sole auf gleiches Volumen gebracht. Die ultramikroskopische Untersuchung der Sole bestätigte die von Biltz gefundenen Tatsachen[2]): Sol I zeigte nur Amikronen, Sol V nur Submikronen.

Gegenüber den Koagulatoren konnte hier bei gleicher Mengenkonzentration der dispersen Phase keine Verschiedenheit im Schwellenwert bei den fünf Solen konstatiert werden. Nimmt man an, dass die Teilchen von Sol V mindestens doppelt so gross sind (was natürlich nur eine Minimalgrösse ist) als bei Sol I, und verdünnt man dieses zur Hälfte, um gleiche Teilchenzahl pro Volumeinheit zu bekommen, so liegt jetzt die Schwellenkonzentration für Sol I höher als für Sol V.

Man könnte vermuten, dass aus einer Mischung der Sole I und V durch vorsichtigen Zusatz von Koagulatoren die grössten Teilchen zum Koagulieren zu bringen seien, und dass sich dann ein nur aus Amikronen bestehendes Sol gewinnen liesse. Versuche in dieser Richtung sind ohne Erfolg geblieben. Zwar kann man durch vorsichtigen Zusatz von Koagulator (NH_4NO_3) eine partielle Koagulation zustande bringen; die Restflüssigkeit enthielt jedoch immer Submikronen, die wahrscheinlich durch Polymerisation der Amikronen entstanden sind. Die fraktionierte Koagulation bleibt daher bei irreversibler Koagulation wahrscheinlich ohne Bedeutung.

---

[1]) Nachr. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. Göttingen, math.-phys. Klasse 1906, 141—156.

[2]) Loc. cit. S. 150.

Mastixsuspensionen. Auch für Mastixsuspensionen verschiedener Teilchengrösse konnten keine Verschiedenheiten im Schwellenwerte nachgewiesen werden.

Die Resultate sind somit für irreversible Koagulation zweifelhaft. Es gelingt nicht, durch die gewöhnlichen Methoden die Schwellenkonzentration mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Ob sich bei Verfeinerung unserer Methoden in dieser Hinsicht der für reversible Koagulationen gefundenen Gesetzmässigkeit, wie sie hier für Gold gefunden wurde, bestätigen wird, lässt sich zurzeit nicht sagen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Bedeutung der Auseinanderhaltung ungleichkörniger und gleichkörniger disperser Systeme, sowie die Methoden, die letztern zu bekommen, besprochen.

2. Die Resultate der fraktionierten Koagulationsmethode und ihre Verwendung in der organischen Chemie wurden kurz erwähnt.

3. Es wurde die Verwendung der Methode der fraktionierten Koagulation zur Darstellung von Schwefelhydrosolen verschiedenen Dispersitätsgrads beschrieben und die Eigenschaften der Fraktionen in einer Tabelle zusammengestellt.

4. Dieselbe Methode liess sich auch zur Zerlegung von Silberhydrosolen in Fraktionen verschiedener Dispersität verwenden.

5. Die gelben und roten Silberhydrosole erwiesen sich bei ultramikroskopischer Untersuchung als nur aus Amikronen bestehend, erst in den purpurn bis lila gefärbten treten Submikronen auf. Die Eigenschaften der Sole wurden in einer Tabelle zusammengestellt.

6. Es wurden einige Beobachtungen über die Polychromie der Silbersole sowie über die Trockenfarben der Fraktionen mitgeteilt.

7. Die Koagulationsversuche mit sowohl Schwefel- als auch Silberhydrosolen verschiedenen Dispersitätsgrads ergaben, dass unter sonst gleichen Verhältnissen bei reversibler Koagulation grössere Elektrolytkonzentrationen zur Ausflockung nötig sind, je höher dispers das Sol ist. Bei intensiv wirkenden Koagulatoren tritt dies Verhältnis weniger deutlich hervor als bei schwach wirkenden.

8. Versuche, die angestellt waren, um die Gültigkeit dieser Regel auf irreversible Koagulationen zu prüfen, ergaben keine unzweideutig sicheren Resultate.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium.
November 1911.

Die Dreiphasenlinien. I.

Von

A. Smits.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 11. 11.)

Die Untersuchungen Bakhuis Roozebooms über Gashydrate veranlasste van der Waals 1885, die Theorie für die Dreiphasengleichgewichte $S + L + G$ zu entwickeln, welche auch gültig ist für den Fall, dass der feste Stoff eine dissociierende Verbindung ist.

Diese Theorie wurde anfangs sehr verkürzt in den „Verslagen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen" 28. Februar 1885 publiziert, und ein Jahr später arbeitete van der Waals auf Wunsch von Bakhuis Roozeboom ein Beispiel aus, welches Manuskript damals bei Zustimmung van der Waals' von Bakhuis Roozeboom im Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas (**5**, 385) veröffentlicht wurde.

Diese theoretischen Betrachtungen bezogen sich auf das System $HBr—H_2O$, und weil die Dreiphasenlinien für $S + L + G$ in diesem Falle bei niedrigen Temperaturen liegen, zufolge dessen angenommen werden konnte, dass die Dampfphase nur HBr enthielt, wurden von Anfang an in der Ableitung einige Vernachlässigungen eingeführt, wodurch die Endformeln aber ihre allgemeine Gültigkeit verloren.

van der Waals hat darum 1897 dasselbe Thema nochmals angefasst und den allgemein gültigen Ausdruck gegeben, welchen ich hier bei meinen Betrachtungen anwenden werde.

van der Waals fand, dass für jede zweiblätterige Gleichgewichtsoberfläche eines binären Systems die folgende Beziehung zwischen den Grössen P, T und x besteht[1]):

$$v_{1.2}dp = (x_1 - x_2)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{P.T} dx_2 + \eta_{1.2}dT,$$

worin z. B. $v_{1.2}$ die Volumverminderung angibt, welche auftritt, wenn man 1 g-Mol. der Phase 1 in einer unendlich grossen Menge der Phase 2 bei konstantem Druck und konstanter Temperatur auflöst.

Der mathematische Ausdruck dieser Grösse ist folgender:

[1]) Kontinuität II.

$$v_{1.2} = v_1 - v_2 - (x_1 - x_2)\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{P.T},$$

worin v_1 und v_2 die molekularen Volumina der zwei Phasen sind.

Wenn ich jetzt noch in Erinnerung bringe, dass $\eta_{1.2}$ bezüglich der Entropie dasselbe bedeutet wie $v_{1.2}$ bezüglich der Volumina, und dass $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ eine Grösse ist, die für die stabile Phase, welche wir hier ausschliesslich betrachten, immer positiv ist, dann können wir obengenannte Differentialgleichung auf die zwei Phasengleichgewichte $G \rightleftarrows L$ und $S \rightleftarrows L$ anwenden. Man bekommt dann:

$$v_{gl} dp = (x_g - x_l)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{P.T} dx_l + \eta_{gl} dT \tag{1}$$

und:

$$v_{sl} dp = (x_s - x_l)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{PT} dx_l + \eta_{sl} dT. \tag{2}$$

Gleichung (1) gilt für die Flüssigkeit—Dampfoberfläche, während Gleichung (2) sich auf die Oberfläche für Fest—Flüssigkeit bezieht.

Kombinieren wir jetzt beide Gleichungen, dann finden wir die Schneidung beider Oberflächen oder, mit andern Worten, die Beziehung für das Dreiphasengleichgewicht $S_B + L + G$, wenn wir wenigstens mit S_B festes B bezeichnen.

Wünschen wir, uns mit der PT-Projektion zu beschäftigen, dann müssen wir die Beziehung zwischen P und T ableiten und also dx eliminieren.

Dazu dividieren wir Gleichung (1) durch $x_g - x_l$ und Gleichung (2) durch $x_s - x_l$ und ziehen ab.

Es entsteht dann:

$$dp\left(\frac{v_{gl}}{x_g - x_l} - \frac{v_{sl}}{x_s - x_l}\right) = \left(\frac{\eta_{gl}}{x_g - x_l} - \frac{\eta_{sl}}{x_s - x_l}\right) dT$$

oder:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{gl} - \frac{x_g - x_l}{x_s - x_l}\eta_{sl}}{v_{gl} - \frac{x_g - x_l}{x_s - x_l} v_{sl}}. \tag{3}$$

Führen wir jetzt statt der Entropie die Wärmegrösse ein, dann bekommen wir:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{w_{gl} - \frac{x_g - x_l}{x_s - x_l} w_{sl}}{v_{gl} - \frac{x_g - x_l}{x_s - x_l} v_{sl}}. \tag{4}$$

Gehen wir von den Differentialgleichungen zwischen Gas und Fest

und zwischen Flüssigkeit und Fest aus, dann resultiert auf gleiche Weise die folgende Beziehung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{gs} - \frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}\eta_{ls}}{v_{gs} - \frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}v_{ls}}, \tag{5}$$

und nehmen wir schliesslich die dritte Kombination, nämlich die Differentialgleichung für Fest—Gas und Flüssigkeit—Gas, dann erhält man die Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{sg} - \frac{x_s - x_g}{x_l - x_g}\eta_{lg}}{v_{sg} - \frac{x_s - x_g}{x_l - x_g}v_{lg}}. \tag{6}$$

Diese von van der Waals gegebenen Gleichungen sind von ihm auf die Dreiphasenlinie der Komponenten binärer Systeme und ebenfalls auf die Dreiphasenlinie einer dissociierenden Verbindung angewandt worden, und ich will zunächst zeigen, zu welchen Schlüssen van der Waals bei dissociierenden Verbindungen gelangte, um später anzugeben, zu welchen Erweiterungen ich selber gekommen bin.

Hat man eine feste dissociierende Verbindung in einem luftleeren, mittels eines Quecksilbermanometers abgeschlossenen Raume, und lässt man die Temperatur steigen, dann kann, wenn die Veränderungen so geleitet werden, dass in jedem Moment Gleichgewicht herrscht, ein Teil der Sublimationslinie beobachtet werden, wobei der Dampf, obwohl teilweise dissociiert, dieselbe Totalzusammensetzung hat, wie der feste Stoff, wenn wir nämlich voraussetzen, dass der feste Stoff die Dissociationsprodukte nicht oder in demselben Verhältnis löst, als sie in der festen Verbindung vorkommen.

Fig. 1.

Kommt in Fig. 1 die Linie GG' [1]) mit der Zusammensetzung der Verbindung überein, dann liegen also beide Phasen fest und flüssig auf dieser Linie. Führen wir weiter Wärme zu, dann werden wir die Temperatur erreichen, wobei der feste Stoff zu schmelzen anfängt, und wir bekommen drei Phasen.

Setzen wir voraus, dass die Komponente A flüchtiger ist als B, dann wird die Flüssigkeit mehr B als A enthalten, und die flüssige Phase

[1]) Siehe auch meine Abhandlung: Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 518 (1906).

wird also rechts von der Linie $G\,G'$ gelegen sein, z. B. in c_1'. Wenn wir jetzt die Temperatur so gewählt denken, dass nur unendlich wenig Flüssigkeit existiert, dann können wir sagen, dass die Zusammensetzung der Dampfphase noch dieselbe ist wie die der festen Verbindung, und dass also bei diesem ersten Dreiphasengleichgewicht die Dampfphase und feste Phase auf der Linie $G\,G'$ gelegen sind, und zwar in e_1'. Diese Temperatur, die höchste, wobei der feste Stoff mit einer Dampfphase von derselben Zusammensetzung koexistiert, ist von van der Waals die Maximumsublimationstemperatur genannt worden.

Setzen wir die Wärmezufuhr fort, dann steigt die Temperatur, während immer mehr von der festen Verbindung schmilzt. Jetzt machen wir die Voraussetzung, dass, wenn noch unendlich wenig fester Stoff übrig ist, das Dampfvolumen derart verkleinert wird, dass unendlich wenig von der Dampfphase übrig geblieben ist. Obwohl wir unter diesen Umständen noch immer Dreiphasengleichgewicht haben, ist die Totalzusammensetzung der flüssigen Phase identisch mit der festen Phase, und beide Phasen liegen also auf der Linie $G\,G'$, jetzt in c', während die Dampfphase durch e' angegeben ist.

Wir können nun auch so sagen, dass unter diesen Umständen die feste Verbindung im Gleichgewicht ist mit einer Flüssigkeit derselben Zusammensetzung und wohl unter einem sehr bestimmten Druck, nämlich dem Dampfdruck. Dieser Gleichgewichtszustand muss also einen Punkt der Schmelzlinie von der Verbindung repräsentieren, und zwar den ersten Punkt, weil alle andern Schmelzpunkte bei höherm Druck liegen.

van der Waals hat dieses Umstands wegen den Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck den Minimumschmelzpunkt genannt.

Es ist jetzt leicht einzusehen, dass zwischen der Maximumsublimationstemperatur und dem Minimumschmelzpunkt die flüssige Phase auf der Linie $c_1'\,c'$, die Dampfphase auf der Linie $e_1'\,e'$ und die feste Phase auf der Linie $G\,G'$ gelegen ist. Die Linien $c_1'c'$ und $e_1'e'$ geben also die flüssigen und Dampfphasen des Dreiphasenstreifens an. Bevor wir weiter gehen, sei hier noch hervorgehoben, dass, wenn wir von einer Zusammensetzung ausgegangen wären, welche mehr von der wenig flüchtigen Komponente B enthielt als die Verbindung, das Dreiphasengleichgewicht schon unterhalb der Maximumsublimationstemperatur aufgetreten wäre, und dass umgekehrt mit einer Zusammensetzung, welche mehr von der flüchtigen Komponente A enthielt, natürlich noch Dreiphasengleichgewichte oberhalb der Minimumschmelztemperatur hätten realisiert werden können. Im ersten Fall hat man ja bei der Maximum-

sublimationstemperatur nicht unendlich wenig Flüssigkeit c_1', woraus folgt, dass diese Flüssigkeit schon bei niedriger Temperatur existierte.

Im zweiten Falle hat man bei der Minimumschmelztemperatur nicht unendlich wenig Dampf und unendlich wenig festen Stoff, woraus folgt, dass das Dreiphasengleichgewicht unter diesen Umständen auch noch jenseits vom Minimumschmelzpunkte möglich ist.

Wenden wir jetzt Gleichung (5) an, dann bekommen wir folgendes

Bei der Maximumsublimationstemperatur ist $x_g = x_s$, also wird die Gleichung dann:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{gs}}{v_{gs}}.$$

Nun ist:

$$\eta_{gs} = \eta_g - \eta_s - (x_g - x_s)\left(\frac{\partial \eta_s}{\partial x_s}\right)_{PT},$$

und weil hier: $x_g = x_s$, ist also: $\eta_{gs} = \eta_g - \eta_s$.
So ist hier aus demselben Grunde:

$$v_{gs} = v_g - v_s,$$

so dass Gleichung (5) übergeht in:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_g - \eta_s}{v_g - v_s},$$

welches die Gleichung der Sublimationskurve ist. Hieraus folgt, dass in dem Maximumsublimationspunkt die Sublimationskurve die Dreiphasenlinie berührt. Weil Zähler und Nenner positiv sind, steigen also beide Kurven mit der Temperatur.

Bei einer Temperatur zwischen Maximumsublimationspunkt und Minimumschmelzpunkt ist $x_s - x_l$ negativ, aber $x_s - x_g$ positiv. Bei hoher Temperatur wird $x_s - x_l$ immer kleiner negativ, während $x_s - x_g$ dabei fortwährend grösser positiv wird.

Das zweite Glied im Zähler und Nenner wächst also fortwährend. Da aber der Bruch $\frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}$ in diesem Temperatur- und Drucktrajekt immer negativ ist und das negative Zeichen vor sich hat, bleiben Zähler und Nenner positiv, wie gross obengenannter Bruch auch ist. Hierbei ist aber vorausgesetzt, dass wie gewöhnlich $v_{l.s}$ positiv ist.

Beim Minimumschmelzpunkt ist $x_s = x_l$, und hat der Bruch $\frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}$ also ihren Maximumwert erreicht.

In diesem Punkt ist:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{ls}}{v_{ls}},$$

und weil $x_s = x_l$, können wir hier wieder schreiben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_l - \eta_s}{v_l - v_s},$$

oder in Worten, hier hat die Dreiphasenlinie dieselbe Richtung wie die Schmelzlinie. Beide Linien berühren hier also einander.

Ist, wie wir vorausgesetzt haben, $v_l > v_s$, dann ist $\frac{dp}{dT}$ hier positiv. Bei etwas höherer Temperatur ist $x_s - x_l$ sehr klein positiv, so dass auch jetzt das zweite Glied im Zähler und Nenner prädominiert.

Weil jetzt aber der Bruch $\frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}$ positiv geworden ist, besteht die Möglichkeit, dass Nenner, resp. Zähler Null werden. Hierbei leuchtet es aber ein, dass, weil $\frac{v_{gs}}{v_{ls}}$ sehr viel grösser ist als $\frac{\eta_{gs}}{\eta_{ls}}$, bei sinkendem Werte des Bruchs $\frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}$ der Nenner Null werden wird, während dasselbe aber dann bei viel kleinern Werten des Bruchs auch bei dem Zähler vorkommen kann; aber notwendig ist dies nicht.

Betrachten wir dann zuerst den Fall, dass der Nenner Null wird, dann ist:

$$\frac{dp}{dT} = \infty,$$

d. h. die Dreiphasenlinie hat dann eine vertikale Berührungslinie.

Hinter diesem Punkte ist der Nenner positiv, da jetzt v_{gs} prädominiert, und der Zähler noch immer negativ ist. — $\frac{dp}{dT}$ hat dann also einen negativen Wert bekommen, d. h. die Dreiphasenlinie läuft zurück. Wenn jetzt die Differenz in der Flüchtigkeit zwischen der Verbindung und der Komponente A gross genug ist, in welchem Fall auch η_{gs} gross ist, so besteht die Möglichkeit, dass der Zähler Null wird, bevor die Quadrupelpunktstemperatur erreicht worden ist.

Ist dies in der Tat der Fall, dann ist $\frac{dp}{dT} = 0$, und die Dreiphasenlinie hat dort eine horizontale Berührungslinie.

Bei etwas niedrigerer Temperatur prädominiert im Zähler die Grösse η_{gs}, und $\frac{dp}{dT}$ ist wieder positiv. Hieraus folgt, dass in diesem Falle die Dreiphasenlinie der Verbindung, wie schon früher erwähnt[1]), die Gestalt hat, welche in Fig. 2 angegeben ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 527 (1906).

Ist dagegen v_{ls} negativ, dann läuft die Schmelzlinie zurück, und wie aus obigen Betrachtungen folgt, ist dann die Aufeinanderfolge der merkwürdigen Punkte F', F und R wie in Fig. 3 angegeben.

Auch dieses wurde schon früher von mir angegeben (loc. cit.). Es muss an dieser Stelle daran erinnert werden, dass die von van der Waals abgeleiteten Formeln natürlich auch gültig sind für die Dreiphasenlinien der Komponenten, so können wir z. B. Gleichung (5) ohne weitere Diskussion auf die Dreiphasenlinie der Komponente B anwenden.

Fig. 2. Fig. 3.

Es leuchtet dabei ein, dass, wenn wir die Bildung von Mischkristallen ausschliessen, $x_s = 1$, so dass Gleichung (5) übergeht in:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{gs} - \frac{1-x_g}{1-x_l}\eta_{ls}}{v_{gs} - \frac{1-x_g}{1-x_l}v_{ls}}.$$

Nun ist hier aber zu erwähnen, dass, wie Kohnstamm[1]) gezeigt hat, von Anfang an die Grösse v_{gs} im Nenner prädominiert, und dass allein bei äusserst grossen Werten von $\frac{1-x_g}{1-x_l}$, Werten grösser als 10^5, das Glied $\frac{1-x_g}{1-x_l} \cdot v_{ls}$ prädominieren kann, was ein Nullwerden des Nenners zur Folge haben würde. Weil dieses also nur stattfinden wird, wenn ein extrem grosser Unterschied zwischen der Flüchtigkeit der beiden Komponenten existiert, wird es im allgemeinen angemessen sein, die Dreiphasenlinien der Komponenten ohne Temperaturmaximum zu zeichnen[2]).

Im Zusammenhang mit der PT-Projektion[3]) (Fig. 4) sei mit wenigen Worten auch noch auf die Dreiphasenlinien der Komponenten hingewiesen. Hierbei ist hervorzuheben, dass ein Druckmaximum bei der Komponente B auftreten kann, weil in der Gleichung:

---

[1]) Koninkl. Akad. **15**, 732 (1907).

[2]) Daher sind die Fig. 8 und 10 meiner schon zitierten Abhandlung einer Korrektion bedürftig, welche in den hier gegebenen Zeichnungen angebracht worden sind.

[3]) Siehe auch loc. cit. S. 526.

Fig. 4.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{gs} - \dfrac{1-x_g}{1-x_l}\,\eta_{ls}}{v_{gs} - \dfrac{1-x_g}{1-x_l}\,v_{sl}}$$

dicht beim Schmelzpunkt der Komponenten B:

$$\eta_{gs} < \frac{1-x_g}{1-x_l}\,\eta_{ls}$$

ist, während bei genügender Differenz der Flüchtigkeit zwischen den beiden Komponenten bei niedrigerer Temperatur das Umgekehrte der Fall sein wird.

Betrachtet man aber die Dreiphasenlinie der Komponenten A, dann ist x_s nicht $= 1$, sondern $= 0$, so dass dann die Gleichung (5) die Form:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{gs} - \frac{x_g}{x_l}\eta_{ls}}{v_{gs} - \frac{x_g}{x_l}v_{ls}}$$

annimmt, woraus folgt, dass, weil $x_g < x_l$, die Grösse η_{gs} hier von Anfang an prädominiert und, besondere Fälle ausgenommen, hier also kein Druckmaximum auftreten kann.

Wie Bakhuis Roozeboom[1]) schon hervorhob, und Scheffer[2]) später ausführlicher betonte, kann die Dreiphasenlinie der Komponenten A doch ein Druckmaximum erhalten, wenn die Dampf-Flüssigkeitsoberfläche eine Maximumlinie besitzt, und weiter wurde darauf hingewiesen, dass die Dreiphasenlinie der Komponenten B einen Minimumdruck erhalten kann, was mit grosser Wahrscheinlichkeit der Fall sein wird, wenn die Dampf-Flüssigkeitsoberfläche eine Minimumlinie enthält.

Was jetzt die Projektion der Dreiphasenstreifen auf der T, X-Fläche anbelangt, welche unter der PT-Projektion (Fig. 4) angegeben ist, so habe ich schon früher bemerkt, dass, wie sich schon bei einfacher Projektion herausstellt, der Schmelzpunkt der Verbindung nicht die höchste Temperatur der Schmelzlinie der Verbindung ist. Der Gipfel dieser Schmelzlinie liegt an der Seite der meistflüchtigen Komponenten, also an der A-Seite.

Auch dieser Satz lässt sich leicht mathematisch beweisen mittels der Gleichung für die Schmelzlinie unter dem wechselnden Dampfdruck, welche sich ebenfalls aus den Differentialgleichungen van der Waals' ableiten lässt, und deren exakter Ausdruck zuerst von mir bei Besprechungen der zurücklaufenden Schmelzlinie angewandt wurde. (Die von Bakhuis Roozeboom angewandte Formel ist eine Näherungsformel.)

Genannte Gleichung erhält man durch Kombination der Gleichungen (1) und (2), wenn man dabei $\frac{dp}{dt}$ eliminiert.

Man bekommt dann:

$$\frac{dx_l}{dT} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_l^2}\right)_{PT}} \frac{\eta_{gl} v_{ls} - \eta_{sl} v_{gl}}{(x_s - x_l) v_{gl} - (x_g - x_l) v_{sl}}.$$

Von den Grössen in dieser Gleichung können wir sagen, dass η_{gl}

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte II$_1$, 353, 354.

[2]) Kon. Akad. v. Wetensch. 29. April 1910, 885.

und v_{gl} positiv, aber v_{sl} und η_{sl} negativ sind, weil alle diese Grössen Verminderungen angeben.

Weiter ist zu behaupten, dass (Ausnahmefälle, worüber später gesprochen wird, ausgeschlossen) $\eta_{sl}v_{gl}$ viel grösser ist wie $\eta_{gl}v_{sl}$. Daraus folgt, dass der Zähler positiv ist. Die Grösse $\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_l^2}\right)_{PT}$ ist im stabilen Gebiete immer positiv, so dass das Zeichen von $\frac{dx_l}{dT}$ allein vom Nenner abhängt. Beschäftigen wir uns mit der Schmelzlinie der Verbindung, und fangen wir rechts von der Linie der Verbindung AB an, dann sind $x_s - x_l$ und $x_g - x_l$ negativ. Der Nenner ist also negativ, und weil der Zähler positiv ist, hat $\frac{dx_l}{dT}$ das negative Zeichen. Bei steigender Temperatur nimmt also x in der mit Dampf und festem Stoff koexistierenden Flüssigkeit ab. Bei der Maximumsublimationstemperatur ist $x_s = x_g$, welches keine Veränderung im Zeichen mit sich bringt. Bei der Minimumschmelztemperatur ist $x_s = x_l$, aber hierdurch ändert sich das Zeichen von $\frac{dx_l}{dT}$ ebenfalls nicht. Jenseits der Minimumschmelztemperatur findet aber eine Umkehrung des Zeichens von $x_s - x_l$ statt, und dadurch wird es möglich sein, dass der Nenner des Bruchs Null wird. Dass dieses Nullwerden bald stattfindet, leuchtet ein, weil v_{gl} so viele Male grösser ist als v_{sl}.

Sehr wenig oberhalb der Minimumschmelztemperatur wird der Nenner also Null und also $\frac{dx_l}{dT} = -\infty$.

Dieser Punkt ist die höchste Temperatur auf der betrachteten Schmelzlinie, denn der Nenner geht hier durch Null und wird also von negativ positiv, und damit erhält $\frac{dx_l}{dT}$ das positive Zeichen. Bei Temperaturerhöhung nimmt hier also x zu, und dies bleibt in der Regel so bis zum Eutektikum.

Die Schmelzlinie unter dem Dampfdruck einer dissociierenden Verbindung hat also nicht ihr Temperaturmaximum auf der Linie der Verbindung, sondern etwas daneben an der Seite der Komponenten mit dem höchsten Tripelpunktsdruck.

Dieses ist in der T-x-Projektion (loc. cit. S. 526) deutlich angegeben. Es ist dort aber auch die Schmelzlinie der Komponenten B mit einem Maximum angegeben, aber dieses ist, wie hier oben schon erwähnt wurde, im allgemeinen nicht richtig.

Dass bei der Schmelzlinie einer Verbindung unter konstantem

Druck das Temperaturmaximum immer auf der Linie der Verbindung liegt, folgt leicht aus der Gleichung:

$$v_{sl}dp = (x_s - x_l)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_l^2}\right)_{PT} dx_l + \eta_{sl}dT.$$

Ist P konstant, dann ist:

$$(x_s - x_l)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_l^2}\right)_{PT} dx_l = -\eta_{sl}dT$$

oder:

$$\frac{dx_l}{dT} = -\frac{\eta_{sl}}{(x_s - x_l)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_l^2}\right)_{PT}}.$$

Setzen wir jetzt $x_s = x_l$, dann ist:

$$\frac{dx_l}{dT} = \infty.$$

Im vorhergehenden haben wir den Fall besprochen, dass der Tripelpunktsdruck der Verbindung zwischen den Tripelpunktsdrucken der Komponenten liegt, und das ist allein der Fall, welchen man früher, ohne es auszusprechen, betrachtete.

Ich habe in meiner schon zitierten Abhandlung drei Fälle unterschieden:

a) dass der Tripelpunktsdruck der Verbindung zwischen denen der Komponenten liegt:

b) dass der Tripelpunktsdruck der Verbindung kleiner ist als derjenige der Komponenten.

c) dass der Tripelpunktsdruck der Verbindung grösser ist als derjenige der Komponenten.

Die solange unbetrachteten Fälle b und c sind die interessantesten, und besonders Fall b.

Ich habe in oben genannter Abhandlung[1]) zum ersten Male gezeigt, dass der Fall b so merkwürdig ist, weil man hier bei einer dissociierenden Verbindung eine kontinuierliche Dreiphasenlinie mit einem Minimum und zwei Maxima bekommen kann, welche Vorhersagung durch die experimentelle Arbeit Leopolds[2]) bestätigt wurde.

Weil ich diesen Fall noch niemals in dieser Zeitschrift mathematisch diskutiert habe, ist es hier am Platze, die Diskussion folgen zu lassen (siehe Fig. 5)[3]).

---

[1]) Sie erschien schon am 24. Juni 1905 in „Verslg. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam".

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 428 (1909); **66**, 359 (1909); **71**, 59 (1910.

[3]) 28. Okt 1905 gab Bakhuis Roozeboom in Verslag. Kon. Akad. v. Wet.

Sind, wie wir hier voraussetzen, die Komponenten flüchtiger als die Verbindung, dann leuchtet es ein, dass z. B. in den zwei Quadrupelpunkten die Flüssigkeiten mehr Verbindung enthalten werden als die Gasphase. Fangen wir also bei dem Quadrupelpunkt rechts von der Verbindung an, siehe die T, X-Projektion der Zweiphasenstreifen Fig. 6, dann ist $x_g > x_l$. Wenden wir wieder unsere Gleichung (5) an:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{gs} - \frac{x_s - x_g}{x_s - x_l} \cdot \eta_{ls}}{v_{gs} - \frac{x_s - x_g}{x_s - x_l} v_{ls}}$$

dann ist hervorzuheben, dass $x_s - x_g$ und $x_s - x_l$ negativ sind und $x_s - x_g$ stärker als $x_s - x_l$. Zähler und Nenner sind beide positiv, d. h. die Dreiphasenlinie steigt mit der Temperatur.

Fig. 5.

Nun setzen wir, um die Sache so klar wie möglich zu stellen voraus, dass die Verbindung **viel** weniger flüchtig ist als seine Komponenten, so dass, während x_l bei Temperaturerhöhung sehr merklich kleiner war, x_g sich anfangs nur sehr wenig verändert. Daraus folgt, dass $x_s - x_l$ anfangs viel stärker abnehmen wird als $x_s - x_g$ oder, mit andern Worten, der Bruch $\frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}$ wird anfangs wachsen. Da $\frac{\eta_{gs}}{\eta_{ls}}$ viel kleiner ist als $\frac{v_{gs}}{v_{ls}}$, wird der Zähler am ersten Null werden, auf welchem Moment $\frac{dp}{dT} = 0$, d. h. die Dreiphasenlinie wird eine hori-

Amsterdam eine kurze Übersicht der Dreiphasenlinien dissociierender Verbindungen bei welcher Gelegenheit auch die von mir kürzlich betrachteten Fälle *b* und *c* bebesprochen wurden. Dies geschah aber nicht an der Hand einer mathematischen Formel.

zontale Berührungslinie bekommen. Bei Steigerung der Temperatur wird das zweite Glied im Zähler prädominieren, und $\frac{dp}{dT}$ ist negativ geworden, d. h. die Dreiphasenlinie hat ein Maximum erreicht und steigt wieder hinab.

Je mehr wir uns der Schmelztemperatur der Verbindung nähern, je stärker muss aber auch x_g abnehmen, denn wir wissen mit grosser Bestimmtheit, dass, wenn die Verbindung einen Maximumsublimationspunkt besitzt, dort $x_g = x_s$ sein muss.

Der Bruch $\frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}$ muss also bei Temperaturerhöhung wieder kleiner werden, und so wird der Zähler unserer Gleichung zum zweiten Male den Wert Null annehmen müssen, und weil nachher η_{gs} prädominiert, wodurch $\frac{dp}{dT}$ wieder positiv wird, wissen wir also, dass die Dreiphasenlinie zuerst ein Druckmaximum und danach ein Druckminimum zeigen wird; und es ist evident, dass, wenn einmal das Druckmaximum aufgetreten ist, das Druckminimum nicht mehr ausbleiben kann.

Es muss jetzt darauf hingewiesen werden, dass x_l immer noch kleiner ist als x_g, und demzufolge die Flüssigkeitslinie die Linie der Verbindung bei einer niedrigern Temperatur schneiden würde als die Dampflinie; das ist eine Unmöglichkeit, ergo werden x_l und x_g ihre Stellen wechseln müssen, und zwar bevor die Linie die Verbindung erreicht worden ist.

Bei einer gewissen Temperatur werden x_l und x_g einander gleich werden müssen, und oberhalb dieser Temperatur wird $x_l > x_g$ sein.

Ist $x_g = x_l$, dann ist:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_g - \eta_l}{v_g - v_l},$$

das ist die Gleichung für die Dampfspannungslinie einer Flüssigkeit, welche ohne Veränderung der Zusammensetzung verdampft. Dies weist auf das Bestehen einer Minimumkurve auf der Flüssigkeit-Dampfoberfläche, welche also in dem Punkt, wo $x_g = x_l$, die Dreiphasenlinie berührt. Diesen Punkt habe ich mit N angegeben.

Hinter diesem Punkt N ist alles wieder normal, so dass, wie schon früher gezeigt wurde[1]), wieder ein Maximumsublimationspunkt, ein Minimumschmelzpunkt, ein Maximumtemperaturpunkt und schliesslich ein Maximumdruckpunkt auftreten kann; der letzte wird wahrscheinlicher, je nachdem die Komponente A flüchtiger als die Verbindung ist.

[1]) Loc. cit. S. 528.

Hier sei noch nachdrücklich darauf hingewiesen, dass, je flüchtiger die Verbindung ist, desto weniger deutlich ausgesprochen das erste Druckmaximum und Druckminimum ist, und dass bei einer gewissen relativen Flüchtigkeit das Maximum und das Minimum zusammenfallen werden, wobei nur ein Inflektionspunkt mit horizontaler Berührungslinie übrig ist. Bei grösserer relativer Flüchtigkeit ist die Berührungslinie nicht mehr horizontal, und der Inflexionspunkt kann schliesslich ganz verschwinden.

Betrachten wir jetzt noch einen Augenblick die Schmelzlinie der Verbindung unter dem Dampfdruck an der Hand der bekannten Formel:

$$\frac{dx_l}{dT} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_l^2}\right)_{PT}} \frac{\eta_{gl} v_{sl} - \eta_{sl} v_{gl}}{(x_s - x_l) v_{gl} - (x_g - x_l) v_{sl}},$$

dann ist zu erwähnen, dass, wenn wir wieder bei der eutektischen Temperatur rechts von der Linie der Verbindung anfangen, $x_s - x_l$ negativ ist, und dass, weil das erste Glied in dem Nenner und das zweite in dem Zähler prädominiert, der Nenner negativ und der Zähler positiv ist, woraus folgt, dass $\frac{dx_l}{dT}$ = negativ.

Es ist jetzt die Frage zu beantworten, ob die Tatsache, dass

Fig. 6.

$x_g = x_l$ wird, Einfluss auf das Zeichen $\frac{dx_l}{dT}$ haben kann. Man sieht aber sofort, dass dies nicht der Fall sein kann, da v_{gl} die Werte von v_{sl} stark überwiegt. Hinter diesem Punkte N ist $x_g - x_l$ negativ geworden, und dann wird das zweite Glied des Nenners das erste verstärken.

Das Nullwerden des Nenners wird also dann erst stattfinden können, wenn $x_s - x_l$ durch Null gegangen und positiv geworden ist, und so sehen wir, dass in diesem Falle die Schmelzlinie unter dem Dampfdruck allein das Besondere hat, dass die Dampflinie und die Flüssigkeitslinie einander schneiden.

Schreiten wir jetzt zu dem Falle c, in dem die Dampfspannung der Verbindung also grösser ist als die Dampfspannung der Komponenten. In diesem Falle wissen wir wieder mit grosser Sicherheit, dass in dem Quadrupelpunkte links und rechts von der Linie der Verbindung die Dampfphasen mehr von der Verbindung enthalten als die Flüssigkeitsphasen (siehe die T, X-Projektion der Zweiphasenstreifen Fig. 7).

Wenden wir jetzt unsere Gleichung (5) an:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{gs} - \frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}\eta_{ls}}{v_{gs} - \frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}v_{ls}},$$

dann sehen wir, dass, wenn wir rechts von der Linie der Verbindung anfangen, $x_s - x_g$ kleiner negativ ist als $x_s - x_l$, und dass daher der Bruch $\frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}$ kleiner als die Einheit ist. Solange dies der Fall ist, prädominieren das erste Glied im Zähler und Nenner, und ist $\frac{dp}{dT}$ also positiv.

Der Bruch $\frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}$ hat ihren Minimumwert erreicht im Maximumsublimationspunkte. Hinter diesem Punkte steigt dieser Bruch im Wert, weil der Zähler wächst, und der Nenner abnimmt, aber dieses bringt keine Veränderung im Zeichen von $\frac{dp}{dT}$, weil der genannte Bruch zwischen dem Maximum- und Minimumschmelzpunkte negativ ist, und das zweite Glied im Zähler und Nenner sich also zum ersten Glied addiert.

Obwohl also das zweite Glied im Zähler und Nenner grösser wird als das erste, ändert sich das Zeichen von $\frac{dp}{dT}$ nicht.

Sind wir aber nun an dem Minimumschmelzpunkte, wo $x_s = x_l$,

Fig. 7.

Fig. 8.

vorbei, dann ist der Bruch $\frac{x_s - x_g}{x_s - x_l}$ wieder positiv, und dann wird zu-

erst der Nenner Null werden, und kann nachher auch der Zähler den Wert Null bekommen. Hinter dem Maximumdruckpunkte prädominiert wieder das erste Glied im Zähler und Nenner, und ist $\frac{dp}{dT}$ positiv.

Hiermit ist aber noch nicht alles erwähnt, denn x_g^1 ist noch immer kleiner als x_l, und wir wissen, dass dies im Quadrupelpunkte links von der Linie der Verbindung, wo wir schliesslich ankommen, nicht der Fall ist. Hieraus ergibt sich, dass irgendwo der Dampfpunkt und der Flüssigkeitspunkt, was ihre Zusammensetzung anbelangt, ihre Stelle wechseln müssen.

Irgendwo muss also $x_g = x_l$ werden, und hinter diesem Punkte muss $x_g > x_l$ sein.

Weil η_{gs} und v_{gs} schon prädominierten, wird die Tatsache, dass die Differenz $x_g = x_s$ und später $x_g > x_l$ wird, ohne Einfluss auf das Zeichen von $\frac{dp}{dT}$ sein, so dass die Dreiphasenlinie wie gewöhnlich verläuft.

Es soll hier aber noch darauf hingewiesen werden, dass, wenn $x_l = x_g$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_g - \eta_l}{v_g - v_l},$$

und dass also in diesem Punkt N, welcher links von dem Maximumdruck gelegen ist, die Maximumlinie NP der Flüssigkeit-Dampfoberfläche die Dreiphasenlinie berührt; wie hier in Fig. 8 angegeben worden ist[1]).

Die Schmelzlinie der Verbindung unter dem Dampfdruck und die Dampflinie ist ebenfalls in Fig. 8 gezeichnet.

---

[1]) Der Punkt N ist in meiner frühern, hier schon wiederholt zitierten Abhandlung aus Versehen rechts statt links vom Druckmaximum gezeichnet.

Amsterdam, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
Oktober 1911.

Zur weitern Präzisierung der Siedemethode.

Von

Ernst Beckmann.

(Nach gemeinsamen Versuchen mit Walter Weber.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 11.)

Vor einigen Jahren habe ich über Versuche berichtet, die bezweckten, Fehlerquellen der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung zu studieren und eventuell zu beseitigen[1]). Die Versuche sind fortgesetzt worden und haben nach verschiedenen Richtungen eine weitere Sicherung der Resultate ermöglicht.

I. Einfluss der Schaumbildung.

1. Versuche in Chloroform.

Zu den Versuchen diente der nebenstehende Apparat mit elektrischer Heizspirale (Fig. 1). Der Heizdraht bestand aus 200 mm Platindraht von 0·1 mm Durchmesser und war auf einen S-förmigen Glasstab aufgewickelt. Als Heizquelle diente städtischer Gleichstrom von 110 Volt; die Versuche wurden mit 1·5 Amp. ausgeführt. Im Siedemantel befand sich ebenfalls das jeweilige Lösungsmittel.

Versuche mit Chloroform als Lösungsmittel hatten mich früher zu der Ansicht geführt, dass die Schaumbildung wesentliche Abweichungen der Molekularwerte herbeiführen könne. Zur Kontrolle der damaligen Versuche wurden, zunächst ohne Anwendung von Füllmaterial, Bestimmungen mit einem nicht schaumerzeugenden Körper (Kampfer) und einem schaumerzeugenden (Benzil) wiederholt, wobei die frühern Resultate nur völlig bestätigt werden konnten. Vergleicht man bei Anwendung von Benzil die zunehmende Schaumbildung mit den erhaltenen Molekularwerten, so zeigt sich, dass dieselben konstant werden, sobald das Maximum der Schaumbildung erreicht ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 177 (1908).

Fig. 1. Siedeapparat für direkte elektrische Heizung mit Dampfmantel. 1/5 wirkl. Grösse.

2. Versuche mit andern Lösungsmitteln.

Bereits früher[1]) ist darauf hingewiesen worden, dass die Unregelmässigkeiten beim Auftreten des Schäumens daher rühren, dass beim Sieden Dampf und Flüssigkeit eine mehr oder minder verschiedene Temperatur haben. Nimmt die Zahl der Dampfblasen stark zu, so verschwindet die Differenz infolge inniger Berührung von Dampf und Flüssigkeit. Eine Beurteilung dieser Verhältnisse wurde ermöglicht durch eine unter dem Quecksilbergefäss des Thermometers angebrachte Klappe, welche gestattete, den heissen Flüssigkeitsstrom von der Heizspirale aus direkt zum Thermometer gelangen zu lassen oder ihn nach der Seite abzulenken. Die beim Chloroform beobachteten Temperaturdifferenzen fielen nach Zusatz von Benzil und genügender Schaumbildung fort. Dem Chloroform analog verhielten sich Schwefelkohlenstoff, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Dagegen wurde durch Benzil in Nitrobenzol, Anilin und Chinolin weder ein Schäumen bewirkt, noch die Temperaturdifferenz aufgehoben. Hexan, Äther, Alkohol und Phenol zeigten je ein besonderes Verhalten.

Äther mit einer anfänglichen Differenz von 0·015° gab auf Zusatz

[1]) E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 202 (1908).

von Benzil stark schäumende Lösungen; trotz des Schäumens blieb aber eine Temperaturdifferenz von 0·003° bestehen.

Bei Hexan verblieb trotz starken Schäumens eine Differenz von 0·010°.

Alkohol wies schon anfangs eine nur kleine Differenz von 0·008° auf, bei Zusatz von nur geringen Benzilmengen verschwand dieselbe unter Auftreten von Schaumbildung völlig.

Phenol mit einer Anfangsdifferenz von 0·014° liess bei Zugabe von Benzil keine besondere Veränderung in der Blasenbildung erkennen, während aber die Differenz sehr bald verschwand.

Offenbar sind hier verschiedene Ursachen tätig, die aber alle dadurch wirksam werden dürften, dass sie den Temperaturausgleich zwischen Dampf und Flüssigkeit mehr oder weniger befördern.

II. Einfluss des Materials des Heizdrahts und Versuche zur Beförderung des Temperaturausgleichs.

Angesichts der grössern Überhitzungen, welche beim Sieden in Glasgefässen im Verhältnis zu Metallgefässen auftreten, wurde versucht, ein vielleicht noch geeigneteres Material für den Heizdraht als das Platin ausfindig zu machen. Platinieren des Platins hatte sich schon früher[1]) als ungeeignet erwiesen. Eine Heizspirale aus blankem Palladium von 1 mm Durchmesser und 200 mm Länge ergab bei langsamem Anheizen stärkere Siedeverzüge als blankes Platin. Ungünstiger als dieses wirken auch Spiralen aus Silber, Nickel und Kupfer; nur bei Gold waren die Überhitzungserscheinungen etwas geringer als bei Platin. Die grössere Schwierigkeit des Einschmelzens macht Gold aber wieder weniger geeignet. Schliesslich wurde wieder auf blankes Platin als Material für den Heizdraht zurückgegriffen.

III. Einleiten von permanenten Gasen.

Um richtige ebullioskopische Bestimmungen zu erhalten, kommt es, wie schon mehrfach hervorgehoben, nicht darauf an, dass Flüssigkeit und Dampf dieselbe Temperatur besitzen, sondern dass, falls eine Temperaturdifferenz zwischen beiden besteht, an derselben während des Versuchs möglichst wenig geändert wird. Um der durch Schaumbildung hervorgebrachten Störung entgegenzuwirken, hat sich die Anwendung von Füllmaterial als besonders geeignet erwiesen. Umgekehrt würde das Hervorrufen starken Schäumens in jedem Lösungsmittel vorteilhaft, weil

[1]) E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 205 ff. (1908).

regulierend, wirken. Deswegen empfahl es sich, zu versuchen, permanente Gase als Siedeerleichterer zu benutzen. Bei der Destillation im Vakuum hat sich ja schon die Anwendung einer Siedekapillare als das wirksamste Mittel gegen Siedeverzüge erwiesen.

Zum Einleiten des Gases wurde nach Fig. 2 ein spiralförmig gewundenes Rohr verwendet, um im Dampfraum bereits das Gas auf die Siedetemperatur des Lösungsmittels zu erwärmen. Im Laufe der Versuche stellte sich heraus, dass vor einer aus Glas gebogenen Vorwärmspirale eine solche aus Platin oder Silber gefertigte keinen Vorzug hat. Bei dem langsamen Durchleiten des Gases wird auch schon im Glasrohr die Luft genügend vorgewärmt.

Fig. 2. Siedeerleichterung durch Einleiten von Gasen. 1/5 wirkl. Grösse.

a) Anwendung von Palladium als Heizdraht.

Zunächst wurde ein Siederohr mit blankem Palladiumheizdraht (200 mm lang, 1 mm dick) verwendet, um grössere Überhitzungen zu erhalten. Als Lösungsmittel diente Chloroform-Anschütz und als Gas elektrolytischer Wasserstoff, welcher aus einer Bombe eine Waschflasche mit Schwefelsäure passierte, sodann in die Vorwärmspirale eingeführt wurde und aus einer Kapillarspitze unterhalb der Heizspirale in das siedende Chloroform gelangte.

Auf konstanten Siedepunkt wurde wie gewöhnlich die Flüssigkeit dadurch geprüft, dass man etwas stärker oder schwächer heizte und ermittelte, ob dadurch die Temperatureinstellung verändert wurde.

In der Tat zeigte sich, dass die zunächst nicht vorhandene Konstanz bei allmählich vermehrter Zahl der Blasen des eingeleiteten Gases unter gleichzeitiger Verminderung der Temperatur erhalten werden konnte. Während also ohne Einleiten von Gas, wie folgende Tabelle angibt, eine Änderung der Stromstärke von 2·5 auf 4 Amp. eine Temperaturerniedrigung von 0·064° hervorbrachte, blieb beim Einleiten von 48 Blasen pro Minute bei der gleichen Änderung der Stromstärke die Siedetemperatur konstant.

Blasen pro Minute	Ampère	Differenz	Temperatur	Differenz
0	1·5	–	4·100°	—
	2·5	+ 1·0	3·974	— 0·126°
	3·0	+ 0·5	3·944	— 0·030
	3·5	+ 0·5	3·923	— 0·021
	4·0	+ 0·5	3·910	— 0·013
48	4·0	—	3·868	0 Optimum
	3·5	— 0·5	3·868	
	3·0	— 0·5	3·868	
	2·5	— 0·5	3·868	
98	4·0	—	3·765	—
	3·5	— 0·5	3·750	— 0·015
	3·0	— 0·5	3·705	— 0·045
	4·0	+ 1·0	3·765	+ 0·060

Geht man mit dem Einleiten der Blasen über dieses „Optimum" hinaus, so geht die Konstanz wieder verloren, und findet z. B. in der mitgeteilten Tabelle bei 98 Blasen eine Temperaturerniedrigung um 0·06° statt, wenn die Stromstärke von 4 auf 3 Amp. geändert wird.

Hierbei mag erwähnt werden, dass die Überhitzungserscheinungen der Palladiumspirale fast behoben werden können, wenn man vor dem Versuch über dieselbe molekularen Wasserstoff leitete[1]).

b) Verwendung von Platin und andern Metallen als Heizdraht.

Wie die folgende Tabelle zeigt, werden bei Anwendung einer Spirale aus blankem Platin ganz analoge Verhältnisse beobachtet.

Blasen pro Minute	Ampère	Differenz	Temperatur	Differenz
0	1·5	—	3·953°	—
	1·2	— 0·3	4·005	+ 0·052°
	1·5	+ 0·3	3·960	— 0·045
41	1·5	–	3·842	—
	1·2	— 0·3	3·847	+ 0·005
	1·5	+ 0·3	3·842	— 0·005
47	1·5	—	3·835	0 Optimum
	1·2	— 0·3	3·835	
	1·5	+ 0·3	3·835	
50	1·5	—	3·815	—
	1·2	— 0·3	3·806	+ 0·009
	1·5	+ 0·3	3·817	+ 0·011

[1]) Über die Verwendung von Wasserstoffpalladium als Siedeerleichterer vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 678 (1894).

Dass hier das Optimum bei 47 Blasen pro Minute erreicht wurde in fast genauer Übereinstimmung mit Palladium, beruht auf Zufall. Wiederholungen der Versuche haben ergeben, dass die Resultate nicht reproduzierbar waren. Als der vorstehende Versuch unterbrochen wurde, und nach dem Erkalten die Gaszuführung aufs neue begann, stellte sich ein Optimum bei 28 Blasen ein, dem auch ein veränderter Siedepunkt entsprach. Kleine Oberflächenänderungen, die zu einer verschiedenen Anzahl von Siedestellen führen, dürften dazu wesentlich beigetragen haben. Heizspiralen aus andern Metallen, wie Gold, Silber, Nickel, zeigten analoges Verhalten. Auch beim Durchleiten von Kohlensäure an Stelle von Wasserstoff wurden grosse Verschiedenheiten nicht beobachtet.

Die in obigen Versuchen schon bei dem Lösungsmittel aufgetretenen Schwierigkeiten wurden durch eine weitere vermehrt, als man vom Lösungsmittel durch Eintragen fester Substanz zur Lösung überging. Dadurch, dass kleine Mengen Lösung in die Gasausströmungsspitze gelangten, und Lösungsmittel durch Verdunsten verloren, kam es bald zu Verstopfungen und Verengerungen und schliesslich zur Pfropfenbildung. Die dadurch herbeigeführten Unregelmässigkeiten liessen sich selbst durch Untertauchen der Ausströmungsspitze unter Quecksilber nicht beseitigen. Von dem Einleiten permanenter Gase ist danach für ebullioskopische Versuche nicht viel zu erhoffen.

Auch das Beladen der Heizdrähte mit permanentem Gas vermochte nicht das Füllmaterial bei Versuchen mit Benzil in Chloroform zu ersetzen. Verwendet wurden Platinspiralen, über die man längere Zeit Wasserstoff geleitet hatte, sowie Palladiumspiralen, auf denen Palladium elektrisch abgeschieden, und an denen noch eine Zeitlang Wasserstoff entwickelt war.

In Übereinstimmung mit frühern Versuchen erwiesen sich ebenfalls nutzlos ein über das Quecksilbergefäss des Thermometers geschobenes Drahtnetz, welches den direkten Dampfblasenstrom vom Thermometer abhalten sollte, sowie ein Durchrühren der Flüssigkeit mittels besonderer Rührer.

IV. Beseitigung von Fraktioniererscheinungen.

Schon im Anfang meiner ebullioskopischen Versuche habe ich die Beobachtung gemacht, dass bei Chloroform, Benzol usw. die Einstellung der Siedetemperatur unsicher wird, wenn diese Lösungsmittel Wasser enthalten. Die aufdestillierenden Dämpfe nehmen Wasser mit sich, welches sich in den kältern Teilen des Apparats, besonders am Kühler,

unter Auftreten von Trübungen kondensiert. Gleichzeitig steigt langsam der Siedepunkt. Sobald aber ein Tropfen wasserhaltigen Kondensats zurückfliesst, hat dieses ein vorübergehendes Fallen des Thermometers zur Folge. Solche Temperaturschwankungen können natürlich überall entstehen, wenn aus dem Lösungsmittel eine flüchtige Substanz herausdestilliert und ihm nach einiger Zeit wieder zufliesst. Der allgegenwärtige Wasserdampf kann sehr leicht ein getrocknetes und fraktioniertes Lösungsmittel nachträglich wieder verunreinigen. Aus diesem Grunde ist auch früher[1]) schon von mir geraten worden, das getrocknete Lösungsmittel direkt in den Siedeapparat zu destillieren. Sicherer aber ist es noch, in dem Siedeapparat selbst ein Abfraktionieren der flüchtigern Anteile, insbesondere der Feuchtigkeit des natürlich zuvor schon gereinigten Lösungsmittels vorzunehmen.

Zunächst wurde mit einem Apparat (Fig. 3) gearbeitet, welcher gestattete, von dem Thermometertubus her nach dem Kühlerrohr trockene Luft zu leiten und durch einen Hahntubus am Kühlerrohr je nach Drehung desselben einen Rückfluss- oder einen Abflusskühler zu gewinnen.

Fig. 3. Einfacher Siedeapparat mit Vorrichtung zum Abdestillieren. Vorläufige Form. $^1/_5$ wirkl. Grösse.

Die Versuche haben aber ergeben, dass der Schliff *S* eine bedenkliche Fehlerquelle war; er saugte sich mit Flüssigkeit voll und brachte beim Rückfliessen derselben Feuchtigkeit in den Apparat. Auch die Einwurföffnung *O*, die zur Vermeidung eines Tubus zum Einwerfen der Substanz benutzt wurde und durch Drehen des Verschlussstöpsels geöffnet und geschlossen werden konnte, hat sich nicht bewährt. Sehr leicht gelangte Substanz an die Schlifffläche, veranlasste die Kondensation von Lösungsmittel und bewirkte so ebenfalls den Transport von Feuchtigkeit in das Gefäss. Glasschliffe befördern ausserdem den Verlust von Lösungsmitteln durch Abdunsten nach aussen.

Diese Erfahrungen führten zu dem in Fig. 4 abgebildeten Apparat,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 250 (1896).

der sich vom gewöhnlichen Modell des Siedeapparats nur dadurch unterscheidet, dass er am Schliffstück des Thermometertubus ein Kapillarröhrchen zum Einleiten trockener Luft besitzt und neben dem Verschlussstöpsel des Tubus S, welcher zum Einwerfen der Substanz dient, ein in den Schliff passendes Rohr zum Abdestillieren erhält. Der Glasschliff am Thermometertubus ist so hoch über die Kondensationsstelle des Kühlers gelegt, dass nur wenig Kondensat dorthin gelangt. Die Schliffstelle am Tubus S kommt nur während des Abdestillierens mit Flüssigkeit in Berührung und liegt während des eigentlichen Versuchs auch hoch über dem Niveau des Kühlers. In Fig. 5 ist der Apparat mit Siedemantel versehen neben einem gleichen Kontrollapparat aufgestellt, welcher Fehler durch Barometerschwankungen zu berücksichtigen gestattet.

Fig. 4. Apparat mit Vorrichtung zum Abdestillieren. Verbesserte Form. $^1/_5$ wirkl. Grösse.

Zum Versuch füllt man in das Siederohr ca. $^1/_3$ bis $^1/_2$ mehr Lösungsmittel ein als später zu dem Versuch benutzt werden soll. Nachdem das Lösungsmittel sowohl im Dampfmantel wie im Siederohr ins Sieden gebracht ist, leitet man nach Fig. 4 Luft, die wie bei Elementaranalysen getrocknet ist, mittels eines T-Rohrs einerseits nach dem Chlorcalciumrohr des Kühlers, anderseits nach dem Schlifftubus des Siederohrs. Das Kühlerrohr ist zunächst noch trocken und nicht mit fliessendem Wasser gespeist. Mit den Dämpfen des abzudestillierenden Lösungsmittels gelangt die Luft in das vorgelegte entsprechend

gekühlte Reagensrohr, worin sich der grösste Teil der Dämpfe verdichtet. Der Luftstrom sorgt dafür, dass sich in den Tuben des Apparats

Fig. 5. Siedeapparat mit Kontrollapparat zum Abdestillieren. $^1/_8$ wirkl. Grösse. (hintereinander geschaltet zur Ausschliessung von Fehlern durch Stromschwankungen).

keine Feuchtigkeit oder sonstige Beimischungen des Lösungsmittels kondensieren können.

Hat man genügend Lösungsmittel abdestilliert, so wird der Verbindungsschlauch von dem Chlorcalciumrohr *R* entfernt und abgeklemmt, sowie das Abflussrohr durch den Verschlussstöpsel ersetzt. Wird nun

der Innenkühler *K* mit kaltem Wasser gespeist, so tritt ein Beschlag von Feuchtigkeit usw. nicht auf; eventuell kann langsam noch etwas trockene Luft vom Thermometertubus her durch Kühler und Chlorcalciumrohr nachgeleitet werden. Bei niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol usw. dauert das Abdestillieren 15 Minuten. Bei Lösungsmitteln, die erheblich über 100° sieden und langsamer abdestillieren, kann man vom Abdestillieren einer grössern Menge absehen; es genügt meist, während längern Siedens trockene Luft durch den Apparat zu leiten.

Der Zweck ist erreicht, wenn das Thermometer völlig konstante, d. h. nur um $\pm 0{\cdot}001$ Grad schwankende Einstellung zeigt. Auf die Einstellung des Thermometers braucht man hier nicht lange zu warten, weil die zum Destillieren verwendete Zeit dem Temperaturausgleich des Thermometers zugute gekommen ist.

Die Ausführung einer Bestimmungsserie geschieht wie gewöhnlich. Das Lösungsmittel wird nach dem Erkalten des Apparats und Entfernen von Thermometer, Chlorcalciumrohr und Kühler aus demselben durch Wägung ermittelt, wobei ausser dem Leergewicht natürlich auch die gelöste Gesamtsubstanz in Abzug zu bringen ist.

Verwendet man einen Kontrollapparat (Fig. 5), so geschieht auch bei diesem, und zwar zu gleicher Zeit, das Abdestillieren des Lösungsmittels.

Hier mag, was eigentlich selbstverständlich ist, noch erwähnt werden, dass auch die Substanz weder Feuchtigkeit, noch andere leicht abfraktionierende Stoffe, wie Alkohol, Benzol usw. vom Umkristallisieren her enthalten darf, weil diese den Wert der obigen Arbeiten illusorisch machen würden. Ist aber richtig gearbeitet worden, so wird die Schnelligkeit und Konstanz der Thermometereinstellungen stets völlig befriedigend sein.

V. Atmosphärische Druckschwankungen.

Schon seit langer Zeit[1]) benutze ich zur Eliminierung des Einflusses atmosphärischer Druckschwankungen wie oben Fig. 5 einen zweiten Siedeapparat, worin das Lösungsmittel unter genau denselben Verhältnissen im Sieden erhalten wird wie im Hauptversuche.

Statt dieses Kontrollapparats haben während unserer Versuche Richard Meyer und Kurt Desamari[2]) zur Korrektur der Druckschwankungen ein empfindliches Aneroidbarometer empfohlen. In der Abhandlung ist nur gesagt, dass das Instrument für Höhenmessungen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 443 (1890) u. **15**, 675 (1894).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 797 (1909).

eingerichtet war und $^1/_{10}$ mm direkt abzulesen, aber $^1/_{100}$ mm zu schätzen gestattete und von Herrn Professor Hohenner zur Verfügung gestellt wurde. Dieser hat mir in dankenswerter Weise mitgeteilt, dass es sich um ein Goldschmidsches Fühlfederbarometer handelte, welches von der Firma Th. Usteri-Reinacher in Zürich hergestellt war. Von dieser Firma habe ich das Instrument in einer inzwischen verbesserten Form[1]) zum Preise von 120 Mk. bezogen. Zunächst bereitete das Ablesen Schwierigkeiten; nachdem aber das Instrument auf einer horizontal zu stellenden Platte fest montiert war, und statt der vorhandenen Lupe ein Fernrohr zur Ablesung verwendet wurde, stimmten nach einiger Übung die Ablesungen innerhalb weniger $^1/_{100}$ mm überein.

Zur Prüfung, ob die vom Aneroidbarometer angezeigten Druckänderungen zur Korrektion der Thermometer bei Siedeversuchen zu verwenden sind, wurden im gleichen Zimmer nebeneinander aufgestellt:

1. ein Siedeapparat mit Thermometergefäss im Dampf von Benzol;
2. ein Siedeapparat (mit dem ersten, nach Fig. 5, verbunden, bei welchem das Thermometergefäss in siedendes flüssiges Benzol tauchte;
3. ein Eichapparat für Thermometer, wo sich dieses im Wasserdampf befand;
4. das Goldschmidsche Aneroidbarometer.

Durch Ventilatoren konnte in dem Zimmer ein Unterdruck bis zu 1 mm Quecksilber erzeugt werden.

Von den wiederholt ausgeführten Versuchen sei nur einer genauer mitgeteilt. Da bei der Ausführung das Wetter stürmisch war, sind die Druckänderungen zum Teil künstliche, zum Teil natürliche. Die direkten Thermometerablesungen beziehen sich auf willkürliche Grade des Beckmannthermometers. 1 mm Druckdifferenz = 0·043° Siedepunktsdifferenz bei Benzol, = 0·039 bei Wasser[2]).

	Thermometer im Dampf von Benzol	*Differenz* in Grad	Thermometer in flüssigem Benzol	*Differenz* in Grad	Thermometer in Wasserdampf	*Differenz* in Grad	Aneroidbarometer in mm *Hg*	Differenz in mm *Hg*	*Differenz* in Grad
Ohne Ventilator	1·640	—	2·721	—	4·019	—	136·30	—	—
Ventilator in Vollgang	1·614	*0·026*	2·694	*0·027*	3·993	*0·026*	135·85	0·45	*0·019*
Ohne Ventilator	1·657	*0·043*	2·738	*0·044*	4·035	*0·042*	136·90	1·05	*0·045*
Ventilator halbstark	1·641	*0·016*	2·721	*0·017*	4·019	*0·016*	136·68	0·22	*0·009*
Ventilator in Vollgang	1·641	*0·000*	2·721	*0·000*	4·020	*0·001*	136·61	0·07	*0·003*
Ohne Ventilator	1·692	*0·051*	2·772	*0·051*	4·071	*0·051*	137·92	1·31	*0·056*

[1]) C. Koppe, Über die verbesserten Goldschmidschen Aneroide von Th. Usteri-Reinacher, Zürich. Separatabdruck aus der „Eisenbahn“ 16, Nr. 16 u. 17.

[2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen III. Aufl., S. 143.

Wie vorstehende Zahlen ergeben, stimmen die Thermometerablesungen bis auf höchstens $\pm 0.001^0$ überein, während sich beim Aneroidbarometer gegenüber dem Thermometer in flüssigem Benzol mehrfach grössere Differenzen $+ 0.005$ bis $- 0.008$ ergeben haben. Dabei wurden die Ablesungen am Aneroid stets mehrfach wiederholt und der Mittelwert angenommen.

Für eine Korrektur von Thermometerablesungen mittels Aneroid erscheint es auch bedenklich, dass Schwankungen durch das Barometer viel rascher angezeigt werden als durch das Thermometer; so kann es vorkommen, dass man am Aneroid einen Druckunterschied abliest, der am Thermometer noch gar nicht in einer Temperaturänderung sich bemerkbar gemacht hat.

Von vornherein erscheint es sicherer, ein Thermometer durch ein zweites Thermometer, welches unter denselben Bedingungen gehalten ist, zu kontrollieren, als durch einen andersartigen Apparat mit abweichender Genauigkeit und besondern Fehlerquellen. Schon wegen seines toten Gangs sind die Ablesungen von Aneroiden nicht fehlerfrei.

Um weiter zu prüfen, ob ein zweiter Siedeapparat ein zuverlässig arbeitender Kontrollapparat ist, wurde in zwei Apparaten, welche nach Fig. 5 vereinigt waren, zunächst durch teilweises Abdestillieren reines Benzol hergestellt. Darauf erfolgte die Herstellung einer Lösung durch Eintragung von 5 % Benzil in einem der Apparate.

Zur Herstellung von beliebigen Unterdrucken diente eine Aspiratorflasche, die mit der Druckregulierflasche (Fig. 6) in Verbindung stand,

Fig. 6. Luftdruckregulator. $^1/_5$ wirkl. Grösse.

die zur Bewirkung gleichmässigen Durchperlens der Luft, Paraffinöl enthielt und ihrerseits an die beiden Chlorcalciumröhren der Kühler der Siedeapparate angeschlossen war. Für dichten Schluss der Gummischläuche und der Gummistöpsel S und S_1 (Fig. 5) ist eventuell durch öfteres Bestreichen mit Kollodium Sorge zu tragen.

Aus der folgenden Tabelle wird sich die genügende Übereinstimmung der Differenzen der Temperatur durch Druckänderungen bei der Lösung einerseits und dem Lösungsmittel anderseits ergeben. Hiernach erscheint es berechtigt, nach Beseitigung von Fraktioniererscheinungen die Thermometer vom Hauptapparat (mit Lösung) und Kontrollapparat (mit Lösungsmittel) innerhalb $\pm 0.001^\circ$ Fehlergrenze aufeinander zu beziehen.

Lösungsmittel: Benzol; gelöst 5 % Benzil. Im Dampfmantel Benzol. Temperatur in willkürlicher Celsiusskala.

Lösung in Grad	Lösungsmittel in Grad	
3·447	3·568	gewöhnlicher Druck
3·335	3·458	Unterdruck
0·112	*0·110*	Differenz
3·533	3·564	gewöhnlicher Druck
3·420	3·453	Unterdruck
0·113	*0·111*	Differenz
3·749	3·556	gewöhnlicher Druck
3·638	3·443	Unterdruck
0·111	*0·113*	Differenz
3·961	3·537	gewöhnlicher Druck
3·848	3·424	Unterdruck
0·113	*0·113*	Differenz
3·848	3·424	gewöhnlicher Druck
3·960	3·535	Unterdruck
0·112	*0·111*	Differenz

VI. Praktische Erprobung der Korrektion mittels Kontrollthermometer.

Nachdem Richard Meyer und Kurt Desamari ihre frühere Molekulargewichtsbestimmung von Tribromresochinon mittels des Aneroidbarometers richtig gestellt hatten, lag es nahe, bei dieser Substanz eine Nachprüfung auszuführen. Langsame und geringe Löslichkeit

sowie hohes Molekulargewicht erschweren hier die Bestimmung. Zur Ergänzung wurde auch das zunächst darzustellende Pentabromresorcin untersucht.

1. Pentabromresorcin.

Die Darstellung dieses Präparats geschah nach Stenhouse[1]) durch Eintragen einer wässerigen Resorcinlösung in eine Mischung von Brom und Wasser. Zum Umkristallisieren wird zweckmässig statt des empfohlenen Schwefelkohlenstoffs niedrig siedender Petroläther verwendet, worin allerdings die Substanz wenig löslich ist. Extrahiert man aber damit in einem Extraktionsapparat am Rückflusskühler, so werden schöne gelbe bis gelbrote Kristallnadeln vom Schmelzpunkt von 111 bis 112° erhalten.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts dienten Apparat und Kontrollapparat nach Fig. 5.

Da beim Sieden mit Benzol Schaumbildung beobachtet wurde, kamen beim Versuch Tariergranaten als Füllmaterial zur Anwendung.

Lösungsmittel: Benzol. Konstante 26·1°. Heizstrom 1·5 Ampère.

g Lösungsmittel	g Substanz Einzelmengen	Erhöhungen (nicht addiert)	Korrektion	Δ	Mol.-Gewicht
15·6	0·2716	0·087°	0·000°	0·087°	522·3
15·6	0·2638	0·088	0·000	0·088	501·5
15·6	0·6001	0·198	0·000	0·198	507·6
			Gefunden:	Mittel	510·0
		Berechnet nach der Formel	$C_6HBr_5O_2$:		505·0

Wie aus vorstehenden Zahlen ersichtlich ist, zeigte das Kontrollthermometer keine Änderung. Der Versuch konnte wegen Leichtlöslichkeit des Materials rasch zu Ende geführt werden.

2. Tribromresochinon.

Die Darstellung des Präparats geschah nach Liebermann und Dittler[2]) durch Erhitzen des Pentabromresorcins auf 157—160°. Wiederholt mit Äther gewaschen, blieb das gewonnene Tribromresochinon beim Erhitzen bis zu 200° fest, um sich dann langsam zu zersetzen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts geschah wie im vorigen Versuch.

[1]) Lieb. Ann. 163, 184 (1872).

[2]) Lieb. Ann. 169, 252 (1873).

Lösungsmittel: Benzol. Konstante 26·1°. Heizstrom 1·5 Amp.

	g Lösungsmittel	g Substanz Einzelmengen	Erhöhungen (nicht addiert)	Korrektion	$\varDelta$	Mol.-Gewicht
I	15·4	0·1756	0·048°	— 0·000°	0·048°	619·8
	15·4	0·1269	0·048	— 0·024	0·034	633·3
	15·4	0·1365	0·073	— 0·040	0·033	700·7
II	15·2	0·1701	0·063	— 0·017	0·046	635°
	15·2	0·1582	0·050	— 0·010	0·040	679·1
	15·2	0·1027	0·029	— 0·002	0·027	653·1
				Gefunden:	Mittel	I 651·3
						II 655·7
			Berechnet nach der Formel $2(C_6HBr_3O_2)$:			690

Wie man sieht, waren hier die Korrekturen erheblich und betragen bis etwa 50%. Das erklärt sich daraus, dass die Substanz (Pastillen) sich nur sehr langsam in etwa ³/₄ Stunden löste, und das Wetter während der Versuchszeit stürmisch war. Ohne Korrektur würden die folgenden Zahlen sich ergeben haben:

Versuch I	Versuch II
619·8	463·6
370·6	543·3
316·7	607·1

Um die Ausgleichung von Fehlern zu vermeiden, sind hier wie bei Pentabromresorcin den Berechnungen die Konzentrationen der Einzelbestimmungen zugrunde gelegt worden; von einer Addition der Pastillen, die nacheinander eingeführt wurden, ist also abgesehen.

Nach Ausführung der Bestimmungen wurde das Tribromresochinon unverändert zurückerhalten. Eine Verfärbung der gelben Lösung ins Rötliche, wie sie von Th. Zincke und F. Schwabe[1]) angegeben wird, trat nicht ein.

Nach den mitgeteilten Versuchen können bei Verwendung eines Kontrollsiedeapparats die durch atmosphärische Druckschwankungen möglichen Fehler mit grösster Sicherheit eliminiert werden.

In einer andern Mitteilung werde ich zeigen, wie man auch durch Anwendung eines neuen Manostaten vom Atmosphärendruck unabhängig werden kann.

VII. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Die Unregelmässigkeiten bei ebullioskopischen Bestimmungen,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 800 (1909).

welche sich besonders deutlich dann zeigen, wenn die Lösung im Gegensatz zum Lösungsmittel zum Schäumen neigt, treten ebenso wie bei Platinheizspiralen auch bei solchen aus andern Metallen auf.

2. Während Füllmaterial solche Störungen in befriedigendem Masse beseitigt, hat sich Einleiten von permanenten Gasen, Wasserstoff, Luft, Kohlensäure oder Beladen der Spiralen mit Wasserstoff nicht bewährt.

3. Zur Erzielung genauerer Resultate ist sehr zu empfehlen, den Siedeapparat so zu modifizieren, dass man vor dem eigentlichen Siedeversuch einen Teil des Lösungsmittels abdestillieren kann. Geschieht dieses so, dass gleichzeitig ein trockener Luftstrom die Kondensation von Wasser usw. in den obern Teilen des Apparats verhindert, so erzielt man ohne Zeitverlust sehr konstante Temperatureinstellungen.

4. Dem von R. Meyer und K. Desamari empfohlenen genauen Aneroidbarometer zur Korrektion der Fehler aus Luftdruckschwankungen ist die Anwendung eines Kontrollsiedeapparats vorzuziehen.

5. In der vorstehenden Abhandlung sind verwendet worden:

als Lösungsmittel: Chloroform, Benzol, sowie gelegentlich Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Äther, Hexan, Nitrobenzol, Anilin, Phenol und Chinolin;

als gelöste Stoffe: Kampfer, Benzil, Pentabromresorcin und Tribromresochinon.

Leipzig, den 11. November 1911.

Berichtigung.

In der Abhandlung von A. Smits: „Die Dreiphasenlinien. I.", Zeitschr. f. physik. Chemie 78, S. 716, Zeile 9 von oben lies: „...., was mit grosser Wahrscheinlichkeit **oft** der Fall sein wird, ...".

Bücherschau.

Neue Atomgewichtskurven von E. Wedekind und J. Lewis. Stuttgart, Ferd. Enke, 1910. Preis M. 1.10.

In dieser kurzen Mitteilung ist zunächst die wohlbekannte Kurve der Atomvolumina nach dem Atomgewicht von Lothar Meyer auf Grund der neuen Daten berichtigt und neu gezeichnet worden. Ferner ist eine Kurve gegeben, welche nicht die Volumina, sondern die Dichten der Elemente als Funktion des Atomgewichtes zeigt. Eine dritte Kurve zeigt die Dichte der Oxyde der Elemente gegen die Atomgewichte, und eine vierte zeigt die Verhältnisse der beiden letzten Zahlen gleichfalls als Funktion der Atomgewichte. Es ergibt sich allgemein, dass die entsprechenden Punkte auf den Kurven, welche die erste Untergruppe der Elemente darstellen, insgesamt in einer Geraden liegen, während die entsprechenden Punkte auf den Kurven, welche den Elementen jeder zweiten Gruppe zugehören, auf flachen gekrümmten Kurven liegen. Dadurch wird eine ziemlich erhebliche Sicherheit für die Interpolation unbekannter Werte gefunden. So wird beispielsweise für das spezifische Gewicht des Radiums 5·5 berechnet.

Man wird den Verfassern für ihre Arbeit um so dankbarer sein, als die traditionellen Zeichnungen von Lothar Meyer und seinen nächsten Nachfolgern sich wohl bis auf den heutigen Tag ziemlich unverändert in den Lehrbüchern erhalten haben. Es ist nun an der Zeit und möglich geworden, sie durch bessere zu ersetzen. *W. O.*

Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, III. Auflage. 573 S. Leipzig, W. Engelmann, 1910. Preis M. 13.—.

Der Berichterstatter darf im vorliegenden Falle von seiner sonst streng festgehaltenen Regel, über eigene Bücher in der Zeitschrift niemals zu berichten, abweichen, weil es sich tatsächlich kaum mehr um ein eigenes Buch handelt. Schon die II. Auflage war, wie erinnerlich, weitgehend von Luther bearbeitet worden. In der dritten Auflage, die an Umfang erheblich gegen das frühere Werk zugenommen hat, ist nur noch ein verhältnismässig kleiner Teil des alten Textes stehen geblieben. Charakter und Durchführung des Buches dürfen als wohlbekannt bei den Lesern vorausgesetzt werden. So genüge an dieser Stelle die Nachricht, dass das lang vermisste Werk endlich wieder im Buchhandel zu haben ist. *W. O.*

Geschichtstafeln der Physik von F. Auerbach. 150 S. Leipzig, J. A. Barth, 1910. Preis M. 4.—.

In diesem Buche finden sich vier Tafeln. Die erste und grösste zeigt in chronologischer Ordnung die wichtigsten Fortschritte der gesamten Physik, mit Angabe des Jahres und des Entdeckers. Dann folgt eine Tafel ausgewählter physikalischer Werke mit Jahr und Ort des Erscheinens. Drittens eine Tafel ausgewählter Physiker mit Angabe von Geburts- und Todesjahr und endlich ein alphabetisches Register zur ersten Tafel. Die Angaben schliessen mit dem Jahre 1900 und beziehen sich in den spätern Tafeln ausschliesslich auf bereits verstorbene

Physiker. Ein alphabetisches Sachverzeichnis, das der Verfasser bereits ausgearbeitet hat, hat er vorläufig dem Buche nicht beigegeben, weil er sich der Aufnahme seines Werkes noch nicht hinreichend sicher fühlte.

Man wird dem Verfasser jedenfalls sehr dankbar für seine fleissige Zusammenstellung sein, die den gegenwärtig mehr und mehr Boden gewinnenden geschichtlichen Studien auf dem Gebiet der exakten Wissenschaft ein willkommenes und wertvolles Hilfsmittel sein wird. Liesse sich doch schon aus dem Material, wie es hier vorliegt, durch systematische Bearbeitung eine ganze Reihe von interessanten und wichtigen Schlüssen entnehmen, beispielsweise über die zeitliche Intensitätskurve der physikalischen Entdeckungen, die schon bei flüchtigem Durchblättern die charakteristische Zunahme aus dem Altertum in die Neuzeit aufweist und insbesondere das rapide Ansteigen seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts. Doch machen sich auch noch kleinere Schwankungen innerhalb dieser grossen Bewegung geltend, deren Ursachen nachzugehen nicht ohne Reiz wäre. Vielleicht gibt der Verfasser der von ihm und uns erhofften zweiten Auflage auch eine graphische Darstellung dieses Verlaufes mit. *W. O.*

Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine von W. F. Hillebrand. Deutsche Ausgabe von Ernst Wilke-Dörfurt. XVI + 258 S. Leipzig, W. Engelmann, 1910. Preis M. 6.—.

Vor etwa zehn Jahren erschien die erste Ausgabe dieses Werkes in der Übersetzung von E. Zschimmer. Sie war ausserordentlich knapp gefasst und gab sich als ein speziell für Mineralanalytiker bestimmtes Werk, das nicht in weitere Kreise gelangte. Gegenwärtig hat der Verfasser, der eine lange Lebensarbeit an der Geologischen Landesanstalt in Amerika (Washington) geleistet hat, diese Berufsarbeit abgeschlossen und die Gelegenheit benutzt, die Gesamtheit seiner Erfahrungen in einer Anleitung zur quantitativen Analyse von Mineralien niederzulegen. Der Verfasser ist ein Schüler Bunsens gewesen und hat den Geist exakter Arbeit, den er von seinem Lehrer aufgenommen hat, persönlich in einem hohen Grade weiter entwickelt, so dass wir hier es mit einem Originalwerk zu tun haben, in welchem die Methoden durch eine lebenslange Arbeit eine stufenweise Verbesserung und Verfeinerung bis zu einer Höhe erfahren haben, die ihnen einen sehr hohen Grad von wissenschaftlicher Zuverlässigkeit sichert. Der Inhalt bezieht sich keineswegs allein auf die analytischen Operationen, sondern er stellt eine Zusammenstellung aller Messmethoden dar, die zur Charakteristik der untersuchten Mineralien brauchbar sein können. So finden sich ausführliche Auseinandersetzungen über die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes, der Verfahren der Zerkleinerung, die Wasserbestimmung, worauf dann der Autor auf die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile eingeht. Zahlreiche neue Methoden, Handgriffe und analytische Gänge, auf welche hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann, sind in den Text verwebt. Es wird die Arbeit eine ganze Reihe von Jahren beanspruchen, diejenigen der hier dargelegten Methoden, welche zweifellos den bisher geübten überlegen sind, und welche gleichzeitig durch ihre Einfachheit sich für die allgemeine Einführung eignen, allmählich in unsern Unterrichtslaboratorien heimisch zu machen.

Jedenfalls haben wir es hier mit einem klassischen Werk seines Gebietes zu tun, durch das das im allgemeinem nicht sehr eifrig gepflegte Fach der analytischen Chemie eine einmalige sehr starke Bereicherung erfährt. *W. O.*

Elemente der theoretischen Physik von A. Christiansen und J. C. Müller, mit einem Vorwort von E. Wiedemann. III. verbesserte Auflage. X + 690 S. Leipzig, J. A. Barth, 1910. Preis M. 13.50.

Die frühern Auflagen dieses vorzüglichen Buches sind seinerzeit angezeigt worden, so dass hier auf diese Nachrichten verwiesen werden mag. Die vorliegende dritte Auflage ist gegen die frühere darin verändert, dass die Elektronentheorie eine ihrer inzwischen erfolgten Entwicklung angemessene Behandlung erfahren hat. Wie früher bereits betont wurde, ist die Darstellung in diesem Werke durchaus anschaulich, und von der Mathematik wird nur der Gebrauch gemacht, der für den vorliegenden Zweck erforderlich ist. Das Buch ist deshalb gerade für den Nichtphysiker zum Vertrautwerden mit den wichtigen Gebieten der theoretischen Physik ganz besonders geeignet. *W. O.*

Die Radioaktivität von A. Battelli, A. Occhialini und S. Chella. Aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé. XII + 428 S. Leipzig, J. A. Barth, 1910. Preis M. 6.40.

Die Literatur über die Radioaktivität ist ausserordentlich ausgedehnt, und es fehlt auch nicht an vortrefflichen zusammenfassenden Lehrbüchern, sowohl für die höher entwickelten Wissenschaftler, wie für den weiten Kreis des mathematisch nicht allzu tief geschulten Naturforschers. Das vorliegende Buch gehört zu der zweiten Gruppe. Die Darstellung ist klar und anschaulich, auch die experimentelle Seite ist eingehend berücksichtigt, und die Gesamtheit der Forschungen wie sie etwa bis zum Jahr 1909 durchgeführt worden sind, findet sich mit einiger Vollständigkeit dargestellt. So wird jedenfalls auch dieses Werk neben seinen Genossen seinen Ort behaupten können und besonders dem Anfänger erleichtern, auf dem neuen und ausserordentlich mannigfaltigen Gebiete festen Fuss zu fassen. *W. O.*

Allgemeine Chemie der Enzyme von Hans Euler. VIII + 239 S. Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1910. Preis M. 7.—.

Der Verfasser hat seinen Namen längst mit dem Problem, das in diesem Buche behandelt wird, durch eine grosse Reihe ausgedehnter und erfolgreicher Experimentaluntersuchungen in Zusammenhang gebracht. So wird man ihm besonders dankbar sein, dass er in dieser zusammenfassenden Darstellung die Gesamtheit dessen, was nicht nur er, sondern auch die Fachgenossen erarbeitet haben, den Mitarbeitern bequem zugänglich macht. Es handelt sich ja um eines der allerwichtigsten Probleme der physiologischen Chemie, und die seit kurzer Zeit eingetretene Möglichkeit, auf diesem Gebiete auch mit exakten Messungen und genauen Analysen arbeiten zu können, macht es zu einer besonders dringenden Aufgabe, den gegenwärtigen Sachbestand klarzulegen, um die weitere Arbeit desto besser zu organisieren.

Der Gegenstand wird in folgenden Kapiteln behandelt: Spezielle Chemie der Enzyme. Physikalische Eigenschaften der Enzyme. Aktivatoren (Ko-Enzyme). Paralysatoren und Gifte. Chemische Dynamik der Enzymreaktionen. Einfluss der Temperatur und Strahlung auf enzymatische Reaktionen. Chemische Statik bei Enzymreaktionen. Enzymatische Synthesen. Die Spezifizität der Enzymwirkungen. In einem Anhang wird eine Schilderung der Arbeitsmethoden auf diesem Gebiete gegeben.

Obwohl der Inhalt dieses Buches mit dem anderer wohl bekannter Werke zum Teil übereinkommt, wird man dennoch es nicht als überflüssig ansehen, insbesondere deshalb nicht, weil der Verfasser durch seine eigenen Arbeiten eben auch zu persönlichen Anschauungen auf dem Gebiete gelangt ist und dadurch den Gegenstand anders darstellt, als er von andern behandelt worden ist. Auch unterlässt er nicht, auf die sehr vielen noch ungelösten Probleme hinzuweisen, die dieses grosse Gebiet enthält, und deutet auch gelegentlich die Wege zu ihrer Lösung an. So haben wir es insgesamt mit einem sehr wertvollen Beitrag zur Literatur dieses ebenso wichtigen, wie schwierigen Kapitels zu tun. *W. O.*

Tabellen zur chemischen Analyse zum Gebrauch im Laboratorium und bei der Repetition von Otto Wallach. 4. Aufl. 69 S. Marcus und Webers Verlag, Bonn 1910. Preis M. 4.—.

Die Tabellen üblichen Inhalts werden in diesem wohlbekannten Werkchen eingeleitet durch theoretische Auseinandersetzungen, über welche einige Bemerkungen wohl am Platze sein dürften. Sie beginnen mit einigen Paragraphen über Wertigkeit oder Valenz und Äquivalenz, über Radikale. Dann folgen Reaktionen und Reagenzien, und das Übrige, was die analytische Praxis angeht. Man bemerkt an dieser Anordnung, dass es ein Vertreter der organischen Chemie ist, welcher gleichsam im Nebenamte die analytische Chemie behandelt. Dass aber die genaueste Kenntnis des Verhaltens der Kohlenstoffverbindungen nicht dazu ausreicht, um einen richtigen Standpunkt gegenüber den analytischen Reaktionen, die ja bekanntlich so gut wie ausschliesslich Ionenreaktionen sind, zu gewinnen, erkennt man alsbald an diesen einleitenden Bemerkungen. Beispielsweise behandelt der vierte Paragraph die Oxydation und die Oxydationsmittel, und es wird als allgemeiner Begriff der Oxydation der Vorgang definiert, dass ein Element aus dem Zustand niederer in den Zustand höherer Wertigkeit übergeht. Diese Definition ist nicht richtig, denn sie gilt nur für positive Elemente oder mit andern Worten für das Anwachsen positiver elektrischer Ladungen, nicht aber für das Gegenteil. Wenn beispielsweise das vierwertige Ferrocyanion in das dreiwertige Ferrocyanion übergeht, so nimmt dabei die Wertigkeit ab, aber jedermann wird doch diesen Vorgang für einen Oxydationsvorgang halten. Er ist es auch, denn es handelt sich um ein negatives Ion, dessen Wertigkeits*verminderung* denselben Charakter hat wie die Wertigkeits*vermehrung* eines positiven Ions. Beliebig viele andere Beispiele lassen sich auf dem Gebiet negativer Elemente oder Radikale finden.

Wie ausserordentlich viel einfacher und konsequenter die Darstellung werden würde, wenn der Autor von vornherein sich auf den Standpunkt der Ionenlehre gestellt hätte, sieht man aus dem darauf folgenden Paragraphen, wo dieser Standpunkt teilweise, leider aber noch ziemlich unvollständig, eingeführt wird. Beispielsweise findet sich die Erklärung der Hydrolyse aus dem Ionengleichgewicht des Wassers, die so besonders anschaulich und erfolgreich ist, nicht angedeutet. Wenn auch in solchen einleitenden Bemerkungen keine vollständige Theorie der analytischen Reaktionen erwartet werden kann, so sollte doch aus allgemein pädagogischen Gründen eine systematische und einheitliche Methode der Erläuterung ein für allemal gewählt werden, und Kompromisse, die in der Wissenschaft immer ungünstige Folgen haben, sollten unbedingt vermieden werden. *W. O.*

Autoren-Register zu Band LXXV, LXXVI, LXXVII und LXXVIII.

R bedeutet Referat.

Sach-Register zu Band LXXV, LXXVI, LXXVII und LXXVIII.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.